N° 8 30 AVRIL 1939

Revue générale des Sciences pures et appliquées

Fondateur : L. OLIVIER (1890-1920).
Directeurs : J.-P. LANGLOIS (1910-1923), L. MANGIN (1924-1937).

Directeur :
R. ANTHONY, Professeur au Muséum national d'Histoire Naturelle.

Adresser tout ce qui concerne la rédaction à M. le Docteur Gaston DOIN, 8, place de l'Odéon, Paris
La reproduction et la traduction des œuvres et des travaux publiés dans la *Revue* sont complètement interdites en France et en pays étrangers y compris la Suède, la Norwège et la Hollande.

CHRONIQUE ET CORRESPONDANCE

Communication originale

Découverte d'un Chameau dans les alluvions modernes de la Seine (Néolithique supérieur).

Les travaux récemment exécutés dans le Parc de Saint-Cloud pour le passage de l'Emissaire Sèvres-Achères ont conduit à une découverte qui, comme on va le voir, soulève d'importants problèmes.

Données stratigraphiques. — La tranchée pratiquée pour l'exécution de ces travaux a permis de relever très exactement la coupe complète des alluvions anciennes et modernes de la Seine, lesquelles reposent sur la craie et atteignent 12 m. de hauteur (Voir fig. 1).

Les alluvions anciennes, sableuses et graveleuses avec graviers volumineux à la base (couches III et IV), recouvrent la craie altérée, à nombreux silex, vers la cote + 17.50. Cette basse terrasse diminue de puissance au voisinage de la Seine où elle est ravinée par les alluvions modernes; mais elle atteint encore 3 m. à l'aplomb de l'ouvrage; cette épaisseur a été reconnue dans les sondages d'étude préalables.

Les alluvions modernes (couches V à IX) débutent par un banc de tourbe (V) d'un mètre de hauteur, très compacte, où les troncs d'arbres entiers ne sont pas rares. Les espèces dominantes sont l'*Aulne* et le *Chêne*. On y trouve des mollusques fluviatiles et terrestres : *Bythinies*, *Planorbes*, *Helix*. Cette couche est comprise entre les cotes + 20,80 et + 21.90; quelques pommes de pin ont été recueillies à sa surface. On y a également trouvé une hache polie, une aiguille en os, ainsi que des débris de poteries.

Le banc de tourbe supporte une série de couches

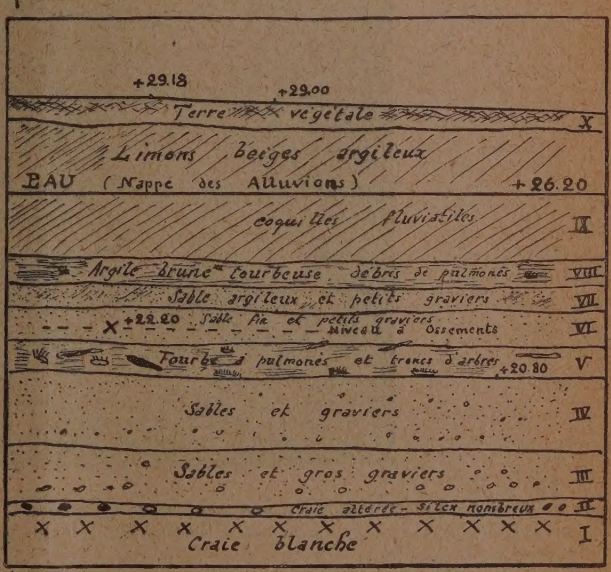

Fig. 1. — Coupe entre les km. 0,550 et 0,783 de l'Emissaire dans le parc de Saint-Cloud. Le signe X du km. 0,585 (couche VI) indique l'emplacement de l'humerus de Chameau.

sableuses (nos VI à VIII), de plus en plus argileuses à mesure que l'on s'approche de la surface, passant aux limons de débordement (no IX), argileux, de couleur beige, à nombreuses espèces fluviatiles : *Unio*

Anodonta, Vivipara, Lymnea, Theodoxia, Planorbis, etc.

Vers la cote +24.50, à la base des limons, on a trouvé des fragments de tuiles d'apparence romaine. Enfin, à la cote + 26,20, qui correspond au plan d'eau naturel de la Seine, on a rencontré une batterie de pilotis d'âge indéterminé, mais sans doute médiévale.

La terre végétale (n° X) recouvre les alluvions sans interposition de remblais.

La base de la couche VI montre, vers l'altitude de 22 m. 20, un banc à ossements parmi lesquels se trouvait au km. 0.585 de l'Emissaire, l'humerus entier qui fait l'objet de cette note. Cet humerus était nettement en place. En plus de son état de fossilisation qui est semblable à celui des autres os du gisement, sa position à 7 m. sous le sol, l'absence de tout remaniement des couches supérieures, et, enfin, la présence de la nappe aquifère des alluvions à la cote +26.20, c'est-à-dire à 4 m. au-dessus de la couche n° VI, excluent la possibilité d'un enfouissement postérieur au dépôt de cette couche.

Fig. 2. — Humerus droit du Chameau du Parc de Saint-Cloud, à droite (X). A gauche, humerus droit de *Camelus bactrianus L.* (1/3 de grandeur naturelle).

D'après les données précédentes, on peut considérer que l'ancienneté du niveau à ossements (n° VI), correspond à la période comprise entre la fin du Néolithique et l'époque historique.

Débris animaux. — Les ossements recueillis à la base de la couche VI appartiennent aux formes mammaliennes suivantes :

— Un Equidé d'assez petite taille (nombreux ossements).

— *Sus* (un fragment de mâchoire inférieure droite).

— Un Cerf d'assez forte taille (assez nombreux ossements).

— *Ovis* (fragments de crâne).

— Un petit Bœuf.

— *Canis.*

— L'Homme (une calotte cranienne).

Et enfin :

— Un humerus droit entier de Chameau.

Si l'on compare cet humérus à celui des Chameaux actuels, on se rend compte immédiatement de ce qu'il se rapproche beaucoup plus de l'humerus du Chameau de Bactriane (*Camelus bactrianus* L.) que de celui du Dromadaire (*Camelus dromedarius* L.). Cependant, entre lui et l'humerus du Chameau de Bactriane, d'importantes différences existent. Comparé à un humerus de Chameau de Bacitrane sensiblement de même taille, il se montre par exemple plus grêle dans toute sa partie distale, et, sa trochlée, surtout, est plus étroite (voir fig. 2).

La présence d'un Chameau dans les alluvions modernes de la Seine remontant à la fin de la période néolithique soulève un important problème, ainsi que nous l'avons dit plus haut. Pouvons-nous nous fonder sur cette découverte pour étendre jusqu'à nos régions occidentales l'aire de répartition géographique du genre *Camelus* à l'époque quaternaire? On sait que le Chameau a déjà été signalé dans les dépôts pléistocènes du Sud de la Russie et de la Roumanie. S'agit-il au contraire d'un Chameau qui se serait introduit dans le Bassin de la Seine à la suite de migrations humaines très anciennes et dont le point de départ aurait été l'Asie ou l'Europe sud-orientale?

Nous examinerons et discuterons ces deux hypothèses dans le mémoire détaillé que nous comptons consacrer à l'étude de cette question.

R. Anthony. R. Soyer.

Présence, dans la rouille active d'un complexe oxydo-réducteur, ionique et micellaire périodiquement variable, sensible à la lumière et au temps.

Par le Dr Paul Ronceray.

L'autoproduction de la rouille, reconnue depuis longtemps, a reçu des explications diverses.

Calvert **(1)** en 1871, Crumer Brown **(2)** en 1888, Moody **(3)** en 1906, Friend **(4)** en 1908, invoquaient une ancienne théorie de l'enrouillement : Corrosion par CO_2 humide avec production de carbonate ferreux qui oxydé, donne de l'oxyde ferreux et CO_2 dont le rôle catalytique fait ainsi que « *la rouille appelle la rouille* ». Théorie abandonnée, depuis que Dunstan, Jowet et Goulding **(5)**, Tilden **(6)**, Heyn et Bauer **(7)**, ont démontré que la corrosion du fer peut avoir lieu en l'absence du CO_2 ou d'autres acides. A remarquer toutefois, que la théorie ainsi déchue dans sa généralité, n'est pas infirmée dans son principe.

Dunstan en 1900, puis avec ses collaborateurs **(8)**, s'autorisant de la présence, constatée par Traube **(9)**, de H_2O_2 dans l'oxydation lente des métaux, revêtit cette substance du même rôle catalytique dans l'enrouillement, à tort sans doute, puisque Moody **(10)** montra que H_2O_2, neutre et pur, n'attaque pas le fer.

U. R. Evans **(11)** invoque une pile aéro-différentielle, en rappelant qu'Aston en 1916 avait donné une explication similaire. Mais, l'existence de cette pile est mise en doute par certains auteurs : Maas et Liebreich **(12)**, Ronceray **(13)**.

Friend **(14)** en 1921, fait intervenir (outre CO_2, voir plus haut) un état colloïdal de l'hydroxyde ferreux. Cette théorie est généralement mise en doute : U. R. Evans **(15)**, général Grard **(16)**, Herzog **(17)**, Girard **(18)**.

Herzog **(19)** en 1932, a montré que la rouille agit comme dépolarisant par combustion de l'hydrogène adsorbé par la cathode.

U. R. Evans **(20)** indique la possibilité d'une cathodicité de la rouille. Herzog **(21)** en 1936, l'a démontrée pour la magnétite, par des mesures précises. Nous-même **(22)**, en 1938, l'avons confirmée objectivement pour cette dernière substance et prouvée, en outre, de la même façon, pour la rouille ocre.

Girard et Chaudron **(23)** en 1935, ont mis en évidence l'autocatalyse de la rouille, en eau désaérée, pour la combinaison du sesquioxyde de fer avec les ions ferreux et production de magnétite inerte ou d'hydrate de magnétite suivant les proportions réciproques des composants, les ions ferreux soustraits sont remplacés par ceux qui résultent d'une nouvelle corrosion du fer par l'eau.

Enfin en 1937 et 1938 nous avons donné **(24)** la preuve objective, qui manquait encore, de l'autoproduction de la rouille, en éliminant les autres causes de production et en dirigeant son extension au moyen du ferrocyanure de potassium.

Autoproduction vraie et fausse de la rouille.

Dans le cas de l'aération différentielle, si on admet son action, la rouille, en la créant, agit de façon indirecte et ne s'intègre pas dans le mécanisme de sa production, donc : fausse autoproduction.

Si la rouille contient des fragments ou poussières de substances cathodiques, en contact avec le fer, la production de la rouille qui en résulte n'est pas due à la rouille elle-même, donc encore : fausse autoproduction.

Dans l'autoproduction vraie, la rouille fait partie intégrante du mécanisme soit physique, soit chimique de sa production, ou comme cathode, ou comme catalyseur, ou comme dépolarisant.

Mécanismes d'autoproduction de la rouille.

Ces mécanismes, dont l'historique vient d'être fait se classent sous trois chefs :

1° Mécanisme physique : c'est le cas de la magnétite et de la rouille ocre, cathodiques;

2° Mécanisme chimique : c'est le cas des catalyseurs chimiques, CO_2, sesquioxyde de fer;

3° Mécanisme physico-chimique : c'est le cas de l'oxyde de fer comme dépolarisant et celui de l'hydrate d'oxyde de fer colloïdal.

Ces trois mécanismes, nous venons de le voir, interviennent dans l'autoproduction de la rouille; ici, nous n'aurons en vue que le troisième et, uniquement, sous sa forme colloïdale, invoquée par le seul Friend **(14)** et mise en doute par la généralité des auteurs. Nous montrerons :

1° Sa réalité comme oxydant ainsi que l'entend Friend;

2° Sa dualité oxydante et réductrice;

3° Son enchevêtrement avec le couple oxydo-réducteur ionique;

4° La variabilité de la résultante oxydo-réductrice en fonction du temps et de la lumière;

5° Ainsi sera établi que la rouille active, processus chimique durable, constitue vraiment une individualité à la fois stable et changeante, un équilibre énergétique oscillant, un tourbillon énergétique et matériel dont le ressort, qui se forme et se tend lui-même, est un complexe oxydo-réducteur ionique et micellaire.

Localisation, dans nos expériences, du couple oxydo-réducteur ionique. — Nos essais ont été faits en pleine réalisation du phénomène d'Evans. Dans ces conditions, le couple oxydo-réducteur ionique est toujours parfaitement localisé ce qui permet de le comparer au couple oxydo-réducteur micellaire. Cette localisation électrique a été faite avec précision par U. R. Evans **(25)** elle peut d'ailleurs être complètement dissociée de la théorie du même auteur sur l'aération différentielle.

Dans l'enrouillement par goutte il existe une région centrale rouillée, anodique, donc d'oxydation et une zone périphérique limpide, cathodique, donc de réduction.

Dans l'enrouillement en tube, la lame de fer est cathodique en haut et anodique en bas.

L'enrouillement s'accompagne toujours d'une oxydation d'origine micellaire. 1° Une lame de fer très rouillée de 6 centimètres de long a été grossièrement nettoyée à l'émeri, puis introduite dans un tube à essai A avec assez d'eau naturelle potable pour la recouvrir tout juste.

Deux heures après, le phénomène d'Evans étant bien réalisé, on a fait arriver à la surface du liquide, un peu de teinture fraîche de résine de Gaïac. L'émulsion blanche a rapidement gagné en profondeur. Dans un deuxième tube B, le même mélange a été fait mais en l'absence de fer.

Après un certain temps, variable avec l'activité de l'enrouillement, on constate :

A. Bleuissement d'une zone supérieure de deux centimètres environ de hauteur, tandis qu'au-dessous, l'émulsion reste blanche.

B. L'émulsion est restée complètement blanche.

Le bleuissement correspond à la zone ioniquement réductrice et ne peut être dû qu'aux micelles d'hydroxyde ferreux formés dans la région anodique et qui ont gagné la partie supérieure.

2° Dans une deuxième expérience, les choses ayant été préparées exactement comme dans la précédente, on a ajouté deux gouttes d'eau oxygénée. Après mélange, l'émulsion a bleui intensément dans toute sa masse.

La rouille isolée de toute action ionique bleuit la teinture fraîche de résine de Gaïac. — Du fer ayant séjourné dans l'eau distillée d'un flacon plein et bouché a donné lieu à une rouille bleue noirâtre. Le liquide a été mis dans un tube A, tel quel, et dans un deuxième tube B, après ébullition. De la teinture fraîche de résine de Gaïac a été ajoutée dans A et B. Enfin une émulsion semblable, mais préparée avec de l'eau n'ayant jamais été en contact avec du fer, a été conservée comme témoin dans un tube C. Voici les résultats :

A : bleuissement;
B ; pas de bleuissement;
C : pas de bleuissement.

Avec une goutte d'eau oxygénée dans chaque tube, mêmes résultats avec bleuissement intensifié dans A.

Donc, un colloïde que l'ébullition détruit est la cause de l'oxydation. Le liquide étant opalescent, ce colloïde ne peut être que de l'hydroxyde ferreux. C'est la confirmation des vues de Friend.

En goutte sur le fer, l'oxydation micellaire peut être étroitement localisée. — Des gouttes d'eau naturelle potable ont été distribuées sur du fer. L'effet Evans étant réalisé, la plus grande partie du liquide a été enlevée au moyen d'une pipette effilée, puis les gouttes ont été reconstituées avec une émulsion fraîche de résine de Gaïac.

On vit se former des plages violacées, triangulaires à base périphérique, à sommet central, qui, en grandissant se réunirent pour rendre la goutte entière uniformément violacée.

Evidemment, l'oxydation micellaire, commencée vers la périphérie s'étendait ensuite vers le centre. Si la coloration devient totale, c'est que le contact avec l'air libre est général, contrairement à ce qui se passe dans le tube à essai.

Dans d'autres séries d'essais, les gouttes, au lieu d'être complètement reconstituées, ont été additionnées, après prélèvement partiel du liquide, d'une trace de teinture fraîche de résine de gaïac avec ou sans eau oxygénée. Dans certaines gouttes il s'est formé une circonférence d'un bleu intense à la limite des zones anodique et cathodique, en coïncidence parfaite avec l'accumulation circulaire de rouille qui se forme toujours là.

L'expérience est d'ailleurs délicate et sa réussite nécessite de nombreux essais.

La conclusion, c'est que, le phénomène d'Evans étant constitué, le lieu de formation des micelles oxydants est à la limite commune des zones anodique et cathodique.

L'enrouillement du fer s'accompagne toujours d'une réduction micellaire. — Une lame de fer en état d'enrouillement actif est introduite dans un tube à essai A avec une solution transparente de bleu de méthylène. Un autre tube B contient la même solution de bleu de méthylène sans fer. Voici les résultats le lendemain :

A. Décoloration complète au-dessous d'une zone superficielle de deux centimètres de hauteur, restée bleue;

B. Aucune décoloration.

La zone décolorée de A correspond à la région ioniquement oxydante; sa décoloration indique une réduction d'origine micellaire.

La même expérience réussit également bien en goutte, mais avec décoloration totale.

Un couple oxydo-réducteur colloïdal existe dans la rouille active. Ce qui précède le prouve. Ce couple combine ses actions avec celles du couple oxydo-réducteur ionique, en donnant des unions et des oppositions. En outre, comme nous allons le voir, il est influencé par le temps et la lumière ce qui donne des effets totaux, les uns capricieux, les autres périodiques.

Périodicité du couple oxydo-réducteur micellaire de la rouille active. — Dans une première expérience, une lame de fer de six centimètres de longueur, couverte de rouille active, est introduite dans un tube à essai contenant une solution transparente de bleu de méthylène. Le lendemain, deux zones se sont différenciées, l'une supérieure bleue, l'autre inférieure décolorée. Cette dernière présenta dans les jours qui suivirent des recolorations et des décolorations périodiques dont le rythme a été noté dans le tableau suivant :

BLEUISSEMENT	DÉCOLORATION
29 mars..... →	30, 31, 1er avril,
2, 3, 4, 5, 6, ... →	7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15,
16, 17, 18, 19, 20, .. →	21, 22, 23, 24 25, 26,
27, 28, 29, 30, 1er mai, 2, 3, 4, 5	

Ainsi, dans la région anodique, oxydation et réduction colloïdales sont alternativement dominantes pendant des périodes inégales.

Dans une deuxième expérience, le fer avait subi préalablement une corrosion prolongée dans de l'eau distillée peu aérée. Il était couvert d'oxyde bleu noirâtre quand il fut introduit dans la solution de bleu de méthylène. Le lendemain, les deux zones, la supérieure colorée, l'inférieure décolorée, étaient formées. Dans les jours suivants les variations de celles-ci en fonction du temps furent les suivantes :

BLEUISSEMENT	DÉCOLORATION
13 avril, ... →	14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 24, 25, 26, 27.
28, 29, 30 1er mai, 2, 3, 4, 5.	

Ici, dans l'état de rouille bleuâtre, la période réductrice initiale paraît remarquablement longue.

Dans une troisième expérience, la rouille était *naissante*. Voici les changements de la zone inférieure :

BLEUISSEMENT	DÉCOLORATION
21 matin ..... →	21 soir.
22 matin ..... →	22 soir.
23 à plusieurs reprises →	23 à plusieurs reprises.
24, 25, 26, 27, 28, 29, 30 ..... →	1er mai, 2.
3, 4, 5.	

Ainsi, avec la rouille *naissante*, les périodes alternantes sont courtes au point de se succéder plusieurs fois le jour même.

Ces périodes alternantes s'allongent quand la rouille vieillit.

Enfin on reconnaît, dans la période de jeunesse, une sensibilité nette à la lumière : coloration nocturne, décoloration diurne. Cette sensibilité va se préciser dans l'expérience suivante.

Le couple oxydo-réducteur micellaire de la rouille active est fonction de la lumière. — Une lame de fer de six centimètres de longueur et fortement rouillée, est introduite dans un tube à essai contenant une solution transparente de bleu de méthylène. Le lendemain, aspect habituel : zone supérieure bleue, zone inférieure décolorée. A partir de ce moment, le tube a été exposé alternativement au soleil et à l'obscurité, chaque fois pendant une demi-heure environ. La zone inférieure a seule subi des changements que voici :

Soleil..... recoloration;
Obscurité.... décoloration;
Soleil..... recoloration;
Obscurité... décoloration;
Soleil..... recoloration.

Et ainsi de suite avec les mêmes résultats pendant 10 changements consécutifs et cela quatre jours de suite.

Ici, la lumière active l'action oxydante de la rouille tandis que dans l'expérience précédente elle la diminuait.

Après 12 jours, le même tube fut soumis aux mêmes alternatives, les résultats furent les suivants :

Soleil.....	décoloration *totale ;*
Obscurité....	recoloration *sur 2 centimètres de hauteur ;*
Soleil.....	décoloration totale ;
Obscurité.....	recoloration sur 2 centimètres de hauteur.

Et ainsi de suite avec les mêmes résultats pendant six changements successifs.

Les résultats, nouveaux en ce qui concerne la zone supérieure, sont, en ce qui concerne la couleur, contraires à ceux qui avaient été obtenus 12 jours plus tôt et semblables à ceux de l'expérience précédente.

Mais, au septième changement d'exposition, renversement radical, le soleil, loin de donner une décoloration totale, donne une recoloration totale, légère d'abord et qui s'accentue dans les expositions suivantes.

Ces résultats capricieux, ne peuvent s'expliquer que par une action excitante de la lumière, intriquée avec une action (probablement inhibitrice) du temps, sur les deux fonctions oxydante et réductrice.

De plus, dominant ces variations, s'accuse une périodicité, un balancement dans le temps entre les fonctions oxydante et réductrice.

Conclusions

1° La rouille active présente, comme l'a dit Friend, une action oxydante d'origine colloïdale;

2° Elle présente également une action réductrice d'origine colloïdale;

3° Couple oxydo-réducteur ionique et couple oxydo-réducteur colloïdal, s'unissent et s'opposent partiellement en un complexe énergétique;

4° Le complexe oxydo-réducteur ionique et colloïdal, est essentiellement instable;

5° Il présente une périodicité nette, faite de maxima et de minima successifs;

6° La lumière active inégalement les fonctions oxydante et réductrice;

7° Le temps diminue la sensibilité de la rouille aux excitants;

8° L'ébullition prolongée tue le couple oxydo-réducteur colloïdal;

9° L'addition d'eau oxygénée active la fonction oxydante et lui permet de dominer la fonction réductrice.

Conséquences

La rouille, processus minéral, transforme à son image des éléments de l'ambiance, qui, quoique en contact, resteraient chimiquement indifférents sans elle (le fer poli, sans poussières, n'est pas attaqué par l'eau naturelle potable, Ronceray) **(22);**

Elle dure, s'étend, s'accroît;

Son mécanisme créateur lui est propre et se crée lui-même, c'est un complexe oxydo-réducteur à la fois ionique et colloïdal, perpétuellement changeant, dont les oscillations sont de deux sortes : 1° celles que provoque la lumière et d'amplitude relativement faible, 2° celles que provoque le temps, très amples.

Ce mécanisme est tué par la chaleur. Sa sensibilité aux excitants, vive à l'état jeune, s'émousse avec le temps.

Ces caractéristiques étaient jusqu'ici considérées comme purement biologiques. La rouille prend donc place entre la matière et la vie. Elle apparaît comme un terme de passage.

BIBLIOGRAPHIE

1. F. C. Calvert : Chem. News, 1871, **23**, 98.
2. A. Crum Brown : J. Iron Steel Institute, 1888, ii, 129.
3. G. T. Moody : Trans. Chem. Soc., 1906. **89**, 720.
4. J. A. N. Friend : J. Iron Steel Inst., 1908, **77**, ii, 5.
5. W. K. Dunstan, H. A. D. Jowet et E. Goulding : Trans. Chem. Soc., 1905, **87**, 1548.
6. W. A. Tilden : Trans. Chem. Soc., 1908, **93**, 1356.
7. E. Heyn et O. Bauer : Mitt. Kgl. Mat., 1908, **26**, 1.
8. W. R. Dunstan : Engineering, 1900, **69**, 724; W. R. Dunstan, H. A. D. Jowet et E. Goulding : Trans. Chem. Soc., 1905, **87**, 1548; W. R. Dunstan et J. R. Hill : Trans. Chem. Soc., 1911, **99**, 1853.
9. M. Traube : Ber., 1882, **15**, 2441.
10. G. T. Moody : Trans. Chem. Soc., 1906, **89**, 729.
11. U. R. Evans : Ses travaux sur le sujet dans : La corrosion des métaux. Traduct. A. Schubert. Dunod. Paris, 1928, 8-113.
12. Maas et Liebreich : Korr. metallsch., 1929, **5**, 4; 1930, **6**, 49-103; F. Liebreich : Korr. metallsch., 1932, **8**, 1-4.
13. P. Ronceray : Bull. Soc. Ch. Fr., 1936, **3**, 1661; communication Soc. Ch. Fr., séance du 9 avril 1936; communication aux Journées de lutte contre la corrosion, 1938.
14. J. A. N. Friend : Trans. chem. Soc., 1921, **119**, 9.
15. U. R. Evans : Trans. Faraday Soc., 1922, **18**, 9.
16. Général Grand : La corrosion en métallurgie. Berger Levrault, Paris, 1936, 57.
17. E. Herzog : Thèse Lille, 1932.
18. A. Girard : Thèse Lille, 1935, 3.
19. E. Herzog : Thèse Lille, 1932, 65-66.
20. V. R. Evans : La corrosion des métaux, traduct. A. Schubert, Dunod, Paris, 1928, 113.
21. E. Herzog : Bull. Soc. Ch. Fr., 1936, **3**, 1535; 1938, **5**, 187.
22. P. Ronceray : Communication aux Journées de lutte contre la corrosion, 1938.
23. A. Girard et G. Chaudron : C. R. Ac., 1935, **200**, 127.
24. P. Ronceray : Communication Soc. Ch. Fr., séance du 9 avril 1936; communication aux Journées de lutte contre la corrosion 1938.
25. U. R. Evans : La corrosion des métaux. Trad. A. Schubert, Dunod, Paris, 96 et suivantes.

REVUE ANNUELLE DE CHIMIE MINÉRALE

Les mémoires de chimie minérale proprement dite sont peut-être quatre fois moins nombreux que ceux de chimie organique. Ce qui est peut-être encore plus frappant, c'est le développement considérable des mémoires de chimie physique. On s'en fera une idée en considérant les rubriques auxquelles ils se rapportent et dont chacune pourrait donner ample matière à une revue annuelle : Structure des atomes et des molécules, Constantes physiques et Physique cristalline, Cinétique et Equilibres chimiques, Photochimie et photographie, Solutions et mélanges liquides, Electrochimie, Métaux et alliages, Propriétés des surfaces et des Colloïdes.

Nous nous sommes borné à la chimie minérale proprement dite et, dans ce domaine restreint lui-même, nous prévenons le lecteur que la présente revue ne prétend naturellement pas à être complète. Nous avons choisi un peu arbitrairement ceux des travaux qui nous ont paru susceptibles d'intéresser le plus les lecteurs de la *Revue*.

Les numéros des paragraphes correspondent aux numéros de la bibliographie qu'on trouvera à la fin de l'article.

Poids atomiques.

1. Le 7e Rapport de la Commission des Poids atomiques de l'Union internationale de chimie annonce quelques changements effectués dans la Table des Poids atomiques :

C 12,01 au lieu de 12,00 Pb 208,21 au lieu de 207,22
Rb 85,48 au lieu de 85,44 U 238,07 au lieu de 238,14
Gd 156,9 au lieu de 157,3.

On considère de plus comme vraisemblable, d'après les mesures au spectographe de masses Aston, que le poids atomique de l'hydrogène est de 0,0002 à 0,0003 plus élevé que la valeur actuellement en usage.

Méthodes.

2. Guichard M. attire à nouveau l'attention sur une méthode de travail proposée il y a 15 ans. Il montre qu'un moyen de préciser les conditions de température et de temps de chauffe est d'utiliser la pesée continue en température tantôt constante tantôt linéairement variable. La description qu'il donne de la méthode prouve que les difficultés ne sont pas insurmontables.

3. Blanchard L., s'inspirant de cette technique, décrit un dispositif perfectionné et en donne comme exemple d'utilisation des essais de déshydratation tel que celui de $SO_4Zn,7H_2O$ en SO_4Zn, H_2O puis SO_4Zn.

4. Mondain-Monval P. et Paris R. utilisent une méthode de calorimétrie simplifiée, proposée en 1921 par Dutoit et Grobet. Elle consiste à introduire dans un tube Dewar calorifugé servant de calorimètre l'une des substances réagissantes; on y verse, de minute en minute, des quantités égales de l'autre substance en notant chaque fois la température à 1/200e de degré. Les nombres obtenus sont portés sur un graphique temps-température et il en ressort une suite de lignes se raccordant en des points anguleux fréquemment assez nets pour situer avec précision la fin de chaque réaction partielle. Les résultats sont parfois même plus nets que ceux donnés par la méthode de conductibilité ou des courbes potentiométriques. Ils en donnent comme exemples : les courbes obtenues par addition progressive de soude à une solution d'acide arsénique (3 acidités de AsO_4H_3); celles données par addition de ferrocyanure de potassium à l'acétate de plomb avec un point anguleux correspondant à $FeCy_6Pb_2$; l'addition de cyanure de potassium au chlorure mercurique donne, sans aucune formation de précipité, 3 branches avec 2 points anguleux correspondant à Cy_2Hg puis à $HgCy_4K_2$.

Métalloïdes.

5. Knowlton J. W. et Rossini F. D. extraient rapidement le deutérium de l'eau lourde en faisant passer sur du magnésium en poudre chauffé électriquement à 480° la vapeur d'eau lourde. Le deutérium est condensé dans un réservoir en laiton plongé dans l'hydrogène liquide, puis recueilli à l'état gazeux dans une bouteille cylindrique en laiton de un litre sous pression de 23 atmosphères, (une molécule de deutérium en deux heures).

6. Longinescu G. G. et Prundeanu Ec. J. montrent que, dans certaines conditions, dans un mélange de ClH et BrH, l'eau oxygénée n'oxyde que BrH, ce qui permet le dosage de celui-ci en présence de ClH.

7. LEMARCHANDS M. et PIERRON P. ont étudié l'action du brome sur l'oxyde mercurique :

$$HgO + 2Br = HgOBr_2 \qquad (1)$$

Ce composé se dissocie en présence de brome soit suivant :

$$6HgOBr_2 = (BrO3)2Hg + 5Br_2Hg \qquad (2)$$

soit suivant :

$$2HgOBr_2 = (BrO_2)Hg + Br_2Hg \qquad (3)$$

Enfin, l'hypobromite se décompose spontanément suivant :

$$(BrO)_2Hg = HgOBr_2O = HgO + 2Br + O \qquad (4)$$

Les réactions (1), (2), (3), (4) sont simultanées et influencées par la présence du brome. Elles ont été étudiées par 5 modes opératoires différents (Excès de HgO; excès de vapeur de brome; brome en solution dans CCl_4; brome liquide; brome à l'état liquide et oxygène sous 150 kg. de pression). On détermine le pouvoir oxydant total du mélange bromé, puis le pouvoir oxydant de l'hypobromite seul; HgO en excès reste insoluble; Br_2Hg est dosé par NO_3Ag.

8. GOODEVE C. F. et RICHARDSON F. D. ont préparé Cl_2O_6 par action de l'ozone sur ClO_2; ils l'ont purifié, analysé et ont déterminé ses propriétés physiques. C'est un corps fondant à 3°5. Il se décompose à l'état liquide en Cl_2, Cl_2O_7, O_2 et ClO_2. Gazeux, il existe à l'état ClO_3, se décompose en

$$ClO_2 + \frac{1}{2}O_2.$$

9. DODÉ M., dans des expériences délicates, minutieusement décrites, étudie la décomposition thermique du perchlorate d'ammonium. Elle peut se produire de deux façons différentes : au-dessous de 400°, l'azote se dégage presque exclusivement à l'état de N_2O; au-dessus de 400°, la majeure partie de l'azote s'oxyde en nitrosyle NO. Le passage du premier mode de décomposition au second se fait de façon continue mais assez brusquement au voisinage de 380°. La réaction tend alors à devenir explosive. Le chlore se dégage toujours à l'état libre, l'hydrogène donne de l'eau. Il se fait, lors de la décomposition lente, un sublimé de perchlorate d'ammonium et un peu d'oxydes de chlore. Cette allure de décomposition du perchlorate d'ammonium est d'ailleurs analogue à celle de l'azotate et du chlorate et sans doute de tous les sels oxygénés de l'ammonium, la nature des produits fournis par oxydation de l'ammoniac devant être, en gros, indépendante de l'agent d'oxydation utilisé et essentiellement fonction de la température : NO vers 400 à 500°; N_2O au-dessous de 300°, NO_3NH_4 quand la température est inférieure au point de décomposition de celui-ci.

Le perchlorate d'ammonium est stable à 110°, se sublime à 130° en commençant à se décomposer légèrement. Il est dangereux d'opérer sur des masses supérieures à 0,3 g. Il est vraisemblable que la décomposition explosive s'effectue suivant le schéma :

$$2ClO_4 = NH_4 = 4H_2O + [Cl_2 + O_2 + 2NO]$$

la partie entre crochets représentant la composition globale du système complexe de chlore, oxygène et nitrosyle et de leurs produits d'addition. D'autre part, la décomposition du nitrate d'ammonium au voisinage de son point de fusion se fait suivant le schéma :

$$NO_3NH_4 = 2H_2O + N_2O.$$

Si la température s'élève, il se produit également NO. L'auteur suppose que l'analogie des processus de décomposition du perchlorate et du nitrate d'ammonium est due à ce que la décomposition du perchlorate donne intermédiairement du nitrate d'ammonium. La température à laquelle il suffit de porter le sel pour observer la formation de vapeurs nitreuses dépend de la stabilité du sel considéré; elle est moins élevée dans le cas du chlorate d'ammonium (180°). Ce qui confirme ces vues, c'est encore que l'oxydation catalytique de NH_3 vers 500° conduit à NO avec un excellent rendement; si l'on opère à 300°, on obtient, au contraire 90 p. 100 de N_2O.

10. MOLES E. et VILLIAN P. ont préparé IO_3H en attaquant l'iode par l'acide nitrique fumant; le résidu de l'action est dissous dans l'acide nitrique; par concentration et cristallisation à la température ordinaire, on obtient IO_3H; par cristallisation à chaud, $3I_2O_5$, H_2O. On ne peut obtenir I_2O_5 que par pyrolyse des hydrates. Densités à 18° : de I_2O_5 5,278; de $3I_2O_5$, H_2O 5,055; de IO_3H 4,662.

11. CORNELIO E. constate que les catalyseurs au vanadium se révèlent les meilleurs succédanés du platine; ils sont résistants aux poisons, ce qui assure assez longtemps un rendement élevé. L'action s'explique par les réactions :

$$V_2O_5 + SO_2 = SO_3V_2O_4$$

$$SO_3V_2O_4 + \frac{1}{2}O_2 = V_2O_5 + SO_3.$$

La masse est utilisée dans un type de chambre à réaction munie d'échangeurs de température entre les diverses couches de catalyseurs; les gaz quittent la dernière partie à une température inférieure à 420°. Le rendement de conversion est supérieur à 98 p. 100.

12. EPPRECHT A.-G. a repris la question de la constante de dissociation de SH_2. Les données bibliographiques basées sur les mesures de conductibilité, de point de congélation ou de force

électro-motrice avec électrodes de cuivre, de plomb ou d'argent sont contradictoires. SH_2 a été préparé par six méthodes différentes et purifié. Les résultats obtenus avec l'électrode de verre ont été concordants : $k_1 = 3{,}313 \times 10^{-7}$ pour le premier degré de dissociation, valeur supérieure à celles obtenues par les autres auteurs et comparable à celle que donne l'acide carbonique ($3{,}1 \times 10^{-7}$).

13. Palasciano L. indique un procédé de préparation de l'hydrogène sulfuré pour l'emploi en analyse. Il chauffe à 60° un mélange de 25 parties de paraffine, 45 parties de terre d'infusoires et amiante et 50 parties de soufre. Il obtient un dégagement régulier d'hydrogène sulfuré.

14. Schwicker A. titre volumétriquement les chlorates, bromates, iodates, périodates et l'eau oxygénée en ajoutant à leurs solutions aqueuses un excès de bisulfite de potassium, puis une solution de formol, qui forme avec l'excès de bisulfite un composé stable. On détermine enfin le volume d'une liqueur normale de soude à ajouter au mélange pour obtenir le virage de la phénolphtaléine pour la neutralisation complète du bisulfate SO_4KH formé.

15. Foschini A. signale qu'on peut éviter les inconvénients de la précipitation de soufre de l'hyposulfite de sodium quand on essaie en milieu acide, comme on est généralement amené à le faire, les réactions caractéristiques des anions. Il suffit d'opérer en présence d'eau oxygénée, qui s'oppose, par son action oxydante, à la précipitation du soufre.

16. Ljung H. A. montre que l'acide sélénique est réduit en solution chlorhydrique ($6n$) par le sulfocyanate d'ammonium avec précipitation de sélénium réduit rouge orangé. La sensibilité est de 1/20.000.000. La réduction est assez lente à la température ordinaire et s'accélère à chaud.

17. Gelbach R. W. et King G. B. ont réussi à titrer électrométriquement avec électrode verre-calomel de l'acide sélénique avec une précision de 0,05 cc. La courbe de titrage est celle d'un électrolyte fort.

18. Vignoli et Ben Khaled dosent le tellure à l'état d'acide ou de sel dissous. Ils font la réduction à chaud par l'acide hypophosphoreux. Ils obtiennent un précipité noir de tellure métalloïdique qui est recueilli sur un filtre en verre d'Iéna et lavé à l'eau bouillante. Il est ensuite traité par une liqueur titrée d'iode, oxydé ainsi à l'état d'oxyde :

$$Te + 2I_2 + 2H_2O = TeO_2 + 4IH.$$

On opère avec un excès d'iode et on titre l'iode non transformé.

19. Briner E. dans une belle conférence devant la Société chimique de France, après avoir rappelé le succès de la méthode fondée sur l'oxydation catalytique de l'ammoniac synthétique, se pose la question de savoir si l'on ne doit pas considérer le procédé à l'arc comme périmé. La production d'acide azotique y est, en effet, de 70 à 80 grammes au kilowatt-heure, au lieu de 2.500 g théoriquement possibles, soit un rendement de moins de 3 p. 100. Il montre cependant que le rendement énergétique du procédé à l'ammoniac n'est que de 21 p. 100, sans compter l'illogisme de sacrifier de l'hydrogène pour aboutir finalement à une oxydation.

D'autre part, les concentrations d'équilibre, calculées par Nernst et Haber aux températures supérieures à 2.300°, doivent être revues en tenant compte de la dissociation des molécules N_2 et O_2 en leurs atomes, ainsi que de la dissociation de NO en ses atomes constituants. Ces énergies de dissociation sont considérables. Il en conclut qu'il doit y avoir aux températures élevées un maximum de concentration pour NO et, en général, pour tous les composés endothermiques, qui le sont seulement parce qu'on envisage leur formation à partir des molécules élémentaires.

Il expose ensuite comment il a résolu le problème théorique ainsi posé. Pour le mélange équimoléculaire à la pression atmosphérique, on trouve une concentration maximum de 5,9 p. 100 à 3.500°. En discutant, de plus, les effets des actions chimiques électroniques, on est ramené à chercher les conditions qui permettraient de diminuer la quantité d'énergie consommée dans l'arc sans nuire à sa stabilité. Briner en examine trois particulièrement : 1° addition aux électrodes de métaux à bas potentiel d'ionisation; 2° accroissement de fréquence du courant; 3° mise en dépression des mélanges gazeux. Il conclut qu'il n'est pas chimérique d'espérer que, par le développement des études dans le sens qu'il indique, on puisse arriver à nouveau à concurrencer le procédé à l'ammoniac, qui a contre lui un gaspillage d'hydrogène et d'hydrocarbures si indispensables à la fabrication des carburants de synthèse.

20. Travers A. et Diebold R. ont eu l'occasion de préciser quelques points relatifs à l'action de l'acide nitrique sur le fer. Ils ont confirmé les faits connus : dans l'action de l'acide nitrique de densité 1,2 sur le fer, il y a dégagement de NO, accompagné d'un peu de N_2O et de NH_3 fixé par NO_3H en excès. Mais ils attirent l'attention sur le fait non signalé qu'il y a formation exclusive de nitrate ferreux si on prend soin de désaérer l'acide par un courant d'azote et si on maintient

la température au-dessous de 30°. Le nitrate ferreux obtenu n'est pas oxydé à froid par NO_3H en excès. Les auteurs donnent vaisemblable le mécanisme suivant :

$$Fe + NO_3H = FeO + NO_2H$$

FeO se dissout en formant $(NO_3)_2Fe$ et NO_2H donne NO :

$$3NO_2H = 2NO + NO_3H + H_2O$$

En présence d'air NO se transforme en NO_2, des ions Fe apparaissent dans la solution.

21. La question peut être précisée par l'étude du potentiel du fer dans l'acide nitrique. C'est ce qui a été fait indépendamment par TRAVERS et DIEBOLD et, antérieurement, par KARSHULIN.

22. BAUMGARTEN P. prépare N_2O très pur par l'action de l'acide nitrique sur l'acide aminosulfurique :

$$NO_3H + SO4HNH_2 = N_2O + SO_4H_2 + H_2O$$

23. GELLER W. a préparé N_2O_4 pur (ébullition à 22-25°) en oxydant par l'oxygène à la température ordinaire un mélange de $NO + NO_2$ résultant de l'action de lacide sulfurique concentré sur NO_2Na (rendement 64 p. 100).

24. L'étude délicate du phosphate neutre de lithium PO_4Li_3 et de l'hydroxyapatite de lithium $3PO_4Li_3$, LiOH, faite par SANFOURCHE A. lui a montré que la position spéciale du lithium dans le groupe des métaux alcalins se trouve confirmée. Le calcium, le strontium donnent également des hydroapatites, non le baryum; le lithium se place ainsi à part de ses congénères et forme une sorte d'élément de transition entre alcalins et alcalino-terreux.

25. DODÉ M. compare la réaction bien connue de l'acide azoteux sur l'acide iodhydrique :

$$NO_2H + IH = H_2O + NO + I \qquad (1)$$

avec celle de l'acide nitreux sur l'iodure de potassium. Il montre que l'équation analogue :

$$2NO_2H + IK = NO_2K + NO + I + H_2O \qquad (2)$$

représente bien le phénomène, avec cette différence que la réaction (1) est instantanée tandis que la réaction (2) n'est complète qu'au bout de plusieurs heures.

26. CLARENS J. et MARGULIS H. ont repris le dosage connu de l'acide phosphorique : première acidité décelée en présence de méthyl-orange, puis troisième en présence de phénolphtaléine après addition de chlorure de calcium. Ils précisent le mode opératoire qui convient pour éviter les erreurs dues à l'hydrolyse du phosphate tricalcique et de l'hydroxyapatite $3(PO_4)_2Ca_3$, $Ca(OH)_2$.

27. JACOBS R.-B. signale qu'à 205° sous 13.000 atmosphères le phosphore blanc se transforme en une variété amorphe de phosphore noir dont la stabilité est intermédiaire entre celles des variétés noire cristalline et rouge.

28. BOULLÉ A. a préparé le trimétaphosphate de calcium

$$[P_2O_5, CaO, 3H_2O]_3 \quad \text{ou} \quad [(PO_3)_3]_2Ca_3, 9H_2O$$

de même composition centésimale que l'orthophosphate monocalcique hydraté; il s'en distingue par son spectre de poudre et son processus de déshydratation.

Le même auteur a poursuivi ses études sur la déshydratation de $P_2O_7Na_2H_2$ et sur le tétramétaphosphate $(PO_3)_4Na_4$.

29. FRANK H., BREDIG M. A. et KANERT E. ont obtenu un composé PO_4CaK, existant sous deux formes : rhénanite de potassium α au-dessus de 705°, rhénanite de potassium β au-dessous de 705°. Il existe une apatite de potassium $(PO_4)_6Ca_8K_2$, un pyrophosphate $P_2O_7CaK_2$.

30. BONNEMAN P. confirme l'existence du phosphate $P_3O_{10}Na_5$, $6H_2O$ signalé par SCHWARZ en 1895. Il l'a préparé de façon différente, l'a caractérisé par son diagramme de Debye-Scherer, a déterminé sa masse moléculaire par cryoscopie dans $SO_4Na_2 + 10H_2O$. Il a étudié également les tétramétaphosphates.

31. MOUREU H. et WETROFF, ayant isolé un composé $(PN)_n$, conçoivent l'existence d'un groupement PN analogue à CN. L'action du chlore sur $(PN)_n$ conduit à $(Cl_2PN)_3$.

32. Les mêmes auteurs, continuant leurs travaux antérieurs, ont étudié les modes d'hydrolyse des nitrures. P_3N_5 donne naissance à $PO_4H_2NH_4$ et $PO_4H(NH_4)_2$. Le paranitrure $(PN)_n$ donne d'abord $PO_3H_2NH_4$ qui se transforme en $PO_4H_2NH_4 + H$. P_4N_6 donne $PO_4H_2NH_4$ et $PO_4H(NH_2)_2 + H$.

33. GUÉRIN H., remarquant que la méthode de double de décomposition employée pour la préparation des arséniates alcalino-terreux tribasiques ne conduit pas à des sels purs, a mis au point une préparation fondée sur l'action directe de l'acide arsénique sur les hydroxydes en suspension dans l'eau. Il a appliqué la même méthode à l'obtention des orthoarséniates bi et monobasiques, qu'il a également préparés par l'action de l'acide arsénique sur les carbonates. Il a déterminé les températures auxquelles ces sels se transforment en orthoarséniates anhydres, en pyro et métaarséniates.

34. GUÉRIN H. a constaté que les orthoarséniates alcalino-terreux tribasiques fondent sans aucune décomposition : le tricalcique à 1.455°, le tristrontique à 1.635° et le tribarytique à 1.605°. Les pyroarséniates sont stables jusqu'à 800°, puis se transforment en arséniates tribasiques, avec dé-

part de As_2O_3 et d'oxygène. Les métaarséniates se décomposent à partir de 600°. Ceux de calcium et de strontium passent à l'état de pyroarséniates, celui de baryum fournit de 600 à 700° un nouveau composé, arséniate sesquibarytique, $2As_2O_3$, $3BaO$, intermédiaire entre le méta et le pyroarséniate, et qui se transforme en pyroarséniate à 750°.

35. Le même auteur a étudié l'action du carbone sur les arséniates alcalino-terreux et constaté que les transformations subies par simple pyrolyse sont accélérées et les températures auxquelles elles s'opèrent sont abaissées. Il y a réduction de l'arséniate en arsénite et décomposition de celui-ci en oxyde métallique, arsénic et oxyde de carbone à température plus élevée, formation d'arséniure et même de carbure de calcium ou strontium.

36. Il a également étudié l'action combinée de la chaleur et de l'hydrogène sur les mêmes arséniates, comparable dans son ensemble à celle du carbone. La réduction des arséniates en arsénites a lieu à 350° (Ca), 400° (Sr), 450° (Ba). La décomposition des arsénites en oxydes a lieu à 350°, 600°, 700°. Dans le cas du sel de baryum il y a formation d'arséniure à partir de 700°. La réduction par l'hydrogène des orthoarséniates tristrontique et tribarytique constitue dans certaines conditions un mode de préparation des arsénites correspondants.

37. Auger V. et Mlle Ivanoff ont préparé les arséniates AsO_4MgNH_4, $6H_2O$, impossible à déshydrater sans perte sensible en NH_3; AsO_4MgNH_4, H_2O, par chauffage du précédent en tube scellé à 125°, en présence d'ammoniac et d'arséniate d'ammonium; AsO_4BaNH_4, $7H_2O$, en précipitant le nitrate de baryum par une solution ammoniacale d'acide arsénique; des arséniates tribarytique et tristrontique à $18H_2O$, un tricalcique à 6 ou $7H_2O$; $(AsO_4)_2(NH_4)_4Sr$, $10H_2O$.

38. Johnson W. C. et Pechukas A. ont préparé AsH_3 en traitant l'arséniure de sodium par $BrNH_4$ dans l'ammoniac liquide. L'arséniure de sodium est obtenu par réaction du sodium, dans l'ammoniac liquide, sur de l'arsénic fraîchement sublimé. Les constantes physiques de AsH_3 ont été déterminées. On a également préparé AsH_2Na et AsH_2K.

39. Christman A., Block W. D. et Schultz J. dosent l'oxyde de carbone dans l'air en mettant un volume connu d'une solution titrée de chlorure de palladium Cl_2Pd en contact avec l'air. Le palladium réduit est éliminé par filtration. L'excès de chlorure de palladium est dosé colorimétriquement, après addition d'iodure de potassium, à l'état d'iodure palladeux (coloration rouge).

40. Kohn-Abrest recherche l'oxyde de carbone dans l'air en agitant avec une solution diluée de sang de l'air débarrassé d'oxygène. Le sang fixe l'oxyde de carbone et le révèle au spectroscope. Le procédé décrit permet en une demi-heure de reconnaître si l'air contient plus de 1/1300 de CO, quantité suffisante pour provoquer des troubles chez une personne séjournant de 2 à 4 heures dans cet air.

Gaz rares.

41. Damianovich donne les conclusions de travaux importants et délicats sur l'inertie et l'activité chimique des gaz rares. Il fait ressortir : 1° que les expériences négatives doivent être soumises à une révision; 2° qu'on doit rejeter la théorie électronique de la nullivalence; 3° que quelques observations permettent d'établir la possibilité de combinaisons de gaz rares dans des conditions appropriées; 4° qu'on peut supposer l'existence de gaz rares dans la nature.

Il établit : 1° qu'il y a deux composés platine-hélium avec des températures différentes de décomposition; 2° que leur décomposition est endothermique. Il esquisse une théorie de l'activation chimique de l'hélium; la théorie électronique de la valence de l'hélium doit remplacer la théorie électronique de la nullivalence, expliquer le passage de l'état anormal ou inerte de l'atome d'hélium à l'état normal ou chimiquement actif, correspondant à l'idée de véritable élément chimique; l'inertie apparente est une anomalie chimique, susceptible d'être éliminée dans des conditions expérimentales convenables. Il est possible de généraliser cette théorie et d'établir une chimie des gaz rares.

Composés des métaux.

42. Spencer J. F. et Oddie G. T. indiquent la préparation d'un alun de lithium $(SO_4)_3Al_2$, SO_4Li_2, $24H_2O$, décomposable à la température ordinaire ou en chauffant légèrement; le sel se dissout dans l'eau libérée.

43. Pierron P. indique un procédé de préparation du peroxyde et de l'oxyde de lithium purs. Le premier est obtenu par addition à une solution saturée et bouillante de lithium dans l'alcool à 95° de la quantité théorique de perhydrol, lavage du précipité à l'alcool et séchage sous le vide P_2O_5. Le second s'obtient par dissociation sous vide du précédent à la température ordinaire.

44. Gallo G. précise que la réduction de l'oxyde cuivrique par l'hydrogène commence à 105°. Il se forme de l'oxyde cuivreux qui commence à son tour à se réduire à 120°. La réduction est complète en 3 heures à 380°. Le sulfure de cui-

vre SCu, réduit par l'hydrogène, donne une série de solutions solides entre SCu et SCu_2, pour aboutir finalement à SCu_2. L'auteur indique une technique permettant d'obtenir un dosage du cuivre à l'état de SCu_2 par chauffage de SCu dans un courant d'hydrogène sulfuré sec et refroidissement dans un courant d'hydrogène.

45. Rémy-Genneté P. a mis au point, pour la recherche qualitative du cathion Mg, la réaction de Schlagdenhauffen, dite improprement, sans doute, réaction à l'hypoiodite de magnésium. Il semble bien, en effet, que, dans l'action de l'hypiodite sur l'ion Mg la production d'un précipité brun-marron soit due non à un hypiodite de magnésium, mais à une dispersion d'iode dans la magnésie. L'hypiodite employé résulte, en effet, d'un mélange d'iode et de soude ou de chaux; la réaction de formation d'iodure et d'hypoiodite étant réversible donne toujours un équilibre entre l'iode, la base et l'hypoiodite (Gay-Lussac a signalé le premier la formation de flocons rouge-brun dans l'action de l'iode sur l'hydroxyde de magnésium). La méthode appliquée en suivant des précautions minutieusement indiquées par l'auteur paraît très sûre et il estime qu'il y a intérêt à la rendre classique, à titre de réaction de contrôle.

46. Diaz Villamil G. détermine gravimétriquement à $\pm$ 0,2 p. 100 près le baryum sous forme d'oxalate anhydre, méthode analogue à celle employée dans le dosage du calcium.

47. Hackspill L. Wolf G. ont établi que la décomposition du carbonate de baryum naturel ou artificiel a lieu à une température supérieure d'environ 300° à la température de décomposition de la calcite.

48. Vallet P. et Bassière M. ont effectué la déshydratation de l'heptahydrate de sulfate de zinc en température linéairement croissante; ils ont obtenu le monohydrate et l'hexahydrate bien connus. L'analyse des courbes de variation de masse de l'échantillon en fonction de la température leur a révélé l'existence d'un tétrahydrate qu'ils ont isolé. Ils ont confirmé ces résultats par l'analyse aux rayons X du sulfate de zinc et de ses quatre hydrates pulvérulents.

49. Domange L. a obtenu le sulfate de manganèse trivalent, $(SO_4)_3Mn_2$, en perfectionnant la méthode de Franke : attaque de MnO_4K par l'acide sulfurique. La préparation, faite avec les précautions indiquées par Domange et suivie d'une élimination de l'acide sulfurique par chauffage dans le vide, donne un produit vert foncé cristallisé en paillettes brillantes, très avide d'eau. Son pouvoir oxydant correspond à la formule :

$$(SO_4)_3Mn_2 = 2SO_4Mn + SO_3 + 1/2O_2$$

Il est stable jusqu'aux environs de 300°.

50. Aubry J. a étudié la passivité de l'aluminium dans des solutions de potasse concentrée (de n à 8 n) additionnée d'une forte proportion d'eau oxygénée à 100 volumes. L'attaque se produit quand le titre en KOH dépasse une certaine limite. La passivité a été observée en mesurant les variations de potentiel d'une électrode de métal immergée dans des solutions alcalines additionnées de perhydrol et dont on fait croître le titre en potasse. La passivité cesse quand le rapport KOH/H_2O_2 est égal à 1, ce qui correspond à la formule d'un complexe H_2O_2, KOH, c'est-à-dire que la potasse est dissimulée. Il en est de même pour la soude.

Louis Zivy.

BIBLIOGRAPHIE

1. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1937, 937.
2. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1938, 675.
3. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1938, 965.
4. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1938, 1641.
5. *J. Research Nat. Bureau of Standards* 1937, 19, 605.
6. *Bull. Ch. pure et appliquée Roumaine* 1935-36 (38), 3.
7. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1937, 1773.
8. *J. Chem. Soc.*, 1937, 294.
9. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1938, 170.
10. *Ann. esp. Fisica Quim.*, 1936 (34), 787.
11. *Chimica e Industria*, 1938 (20), 8.
12. *Helv. Chim. Acta*, 1938 (21), 205.
13. *Z. anal. Chem.*, 1938 (111), 263.
14. *Z. anal. Chem.*, 1937 (108), 89.
15. *Z. anal. Chem.*, 1937 (109), 246.
16. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1937 (9), 328.
17. *J. Phys. Chem.*, 1937 (41), 803.
18. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1938, 831.
19. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1937, 1325.
20. *Bull. Soc. Ch Fr.*, 1938. 690.
21. *Z. Elektrochemie*, 1935 (41), 224.
22. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 1938 (71), 80.
23. *J. Chim. Génér. Russe*, 1935 (5), 1718.
24. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1938, 1669.
25. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1938. 64
26. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1937, 2081.
27. *J. Chem. Physics*, 1937, 945.
28. *C. R.*, 1938 (206), 517, 915, 1722.
29. *Z. Anorg. Chem.*, 1938 (237), 49.
30. *C. R.*, 1937 (204), 433, 865.
31. *C. R.*, 1937 (204), 51.
32. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1937, 1839, 1850.
33. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1937, 918.
34. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1937, 1472.
35. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1937, 1683.
36. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1937, 1885.
37. *C. R.*, 1938 (206), 754.
38. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937 (59), 2065.
39. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1937 (9), 153.
40. *Ann. Fals. et Fraudes*, 1937 (30), 263.
41. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1938, 1085, 1092, 1106.
42. *Nature*, 1936 (138), 169.
43. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1938, 1587.
44. *Ann. Chim. app.*, 1937 (27), 269.
45. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1938, 666.
46. *Ann esp. Fisica Quim.*, 1936 (34), 580.
47. *C. R.*, 1937 (204), 1820.
48. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1938, 546.
49. *Bull. Soc. Ch Fr.*, 1937, 594.
50. *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1938, 582.

LE VACCIN DE FRIEDMANN

En 1912, Friedrich Franz Friedmann, qui devint par la suite Professeur à l'Université de Berlin, présentait devant la Société Médicale de cette ville des malades atteints de tuberculose dont il avait obtenu la guérison par l'emploi d'un nouveau vaccin. Ce vaccin fut utilisé ultérieurement dans la presque totalité des pays européens et dans le proche Orient. Sa renommée donna lieu, tout en s'étendant, à des polémiques souvent violentes. A ce jour, les querelles se sont apaisées. Mais on ne saurait attendre pour dégager les principes et les résultats de son action qu'une ère de sérénité ait succédé à l'âpreté des disputes.

Aussi veut-on présenter des considérations essentiellement objectives sur la nature et les qualités du vaccin de Friedmann et sur les conditions psychologiques qui ont contrarié et contrarient encore son expansion.

La découverte du vaccin.

En 1902, Friedmann était préparateur du grand Hertwig, Professeur d'anatomie comparée à l'Université de Berlin, lorsqu'il eut l'occasion de disséquer une tortue de mer (*Chelone corticata*, Girard = *Caretta caretta* L.) dont les poumons présentaient de graves lésions. Curieux de déterminer le caractère de ces dernières, Friedmann multiplia les recherches et eut la chance d'observer au milieu de ces lésions la présence de bactéries, que leur aspect, leurs affinités tinctoriales, leurs qualités biologiques permettaient de classer parmi les bacilles acido et alcoolo-résistants, c'est-à-dire au voisinage des agents provocateurs de la tuberculose.

Il s'agissait, en effet, de lésions tuberculeuses. On connaissait déjà la tuberculose des poissons et des amphibiens. Il était évidemment tout à fait intéressant de montrer l'extension à la tortue de mer du processus tuberculeux.

Friedmann pensa aussitôt à utiliser ces bacilles pour entraver le développement de la tuberculose humaine. Il réalisa après culture une émulsion de bactéries qu'il utilisa comme vaccin. Il fut d'ailleurs le premier patient à qui il appliqua cette méthode; il l'essaya plus tard sur divers malades. Ce sont précisément ces résultats heureux qu'il communiqua en 1912 à la Société de Médecine de Berlin.

De ce jour, des essais multiples furent effectués, tant en médecine humaine qu'en médecine vétérinaire. On s'étonna des succès; on en contesta la réalité. Mais les faits objectifs demeurent toujours victorieux. Ils furent portés, par leur renommée, à la connaissance du Comité Rémois des Blessés du Poumon qui demandèrent une enquête.

Mission d'information.

M. Paul Marchandeau, Député-Maire de Reims, me confia en 1928 une mission d'information auprès du Professeur Friedmann à Berlin, et, en 1929, auprès du Dr Szalai, de Budapest, qui avait obtenu des résultats remarquables en procédant à des traitements et des vaccinations très nombreuses parmi la clientèle du dispensaire d'une ville hongroise, Pesterzsebet. Nous reparlerons d'ailleurs de cette expérience, à mon avis, majeure.

Avant de partir pour Berlin, je sollicitais de nos milieux spécialisés leur opinion sur le vaccin de Friedmann. Il me fut répondu que cette méthode bien connue était dépourvue de toute valeur.

Malgré cet avis, je dus effectuer ma mission, partant cependant, comme on le pense bien, avec un préjugé défavorable.

Au reste, en arrivant à l'Institut du Professeur Friedmann, je fus mis en mesure d'examiner et d'interroger moi-même les malades, tandis que, d'autre part, on me confiait leurs dossiers complets pourvus de radiographies et des feuilles relatant les examens de laboratoire.

J'appris aussi que ledit vaccin avait déjà fourni une longue carrière en médecine vétérinaire, qu'on avait vacciné avec succès d'immenses troupeaux de bovins et d'ovins ainsi que de très nombreux et très riches élevages de volailles.

D'autre part, la grande ménagerie Hagenbeck, de Hambourg, ayant eu connaissance de ces heureux résultats, fit vacciner ses animaux, trop souvent atteints de tuberculose : lions, ours et surtout singes, très sensibles à cette infection. Les succès furent complets ainsi qu'en témoigne une littérature abondante.

Mon étonnement fut grand lorsque je fus mis en présence de malades atteints de diverses formes de tuberculose (articulaire, osseuse, ganglionnaire, rénale, etc...) qui, tous, me déclaraient avoir reçu quelques injections du vaccin Friedmann et avoir obtenu en quelques semaines ou quelques mois la régression de leur infection. Les uns me montraient un poignet ou un cou-de-pied criblé des cicatrices fibreuses que laisse une arthrite fongueuse après une suppuration prolongée; un autre m'affirmait qu'il s'apprêtait à subir l'amputation de son deuxième testicule, le premier ayant été enlevé à la suite d'une orchite

tuberculeuse; chez d'autres, c'était des maux de Pott guéris, ou des néphrites tuberculeuses. Chacun de ces malades se montrait extrêmement heureux de ces résultats et enthousiaste d'une méthode à laquelle ils rapportaient sans discussion leur guérison. L'impression fut si puissante qu'avant de conclure définitivement — et pour ma conviction personnelle — je résolus de me rendre à Budapest où je savais qu'une expérimentation très large avait été tentée. M. Marchandeau me confia à cet effet une mission nouvelle que j'accomplis en 1929.

Autour de la capitale hongroise se trouvent de nombreuses cités ouvrières qui constituent aux environs de Budapest des groupements communaux analogues à ceux qui peuplent la banlieue de Paris. L'une de ces cités m'intéressait particulièrement : c'était Pesterzsebet, agglomération de 60.000 à 80.000 habitants, tous ou presque tous ouvriers et misérables, cité si dénuée de ressources qu'elle ne pouvait distribuer aux clients de son dispensaire aucun secours matériel. Toutefois — et à l'instigation du médecin de ce dispensaire, le Dr Szalai, de Budapest — la municipalité avait accepté qu'on essayât l'effet du vaccin de Friedmann, appliqué d'ailleurs aux deux fins : curatives et préventives. Avec ce vaccin on traitait à la fois des malades atteints de diverses lésions tuberculeuses, et l'on proposait à domicile, pour les parents, frères et sœurs des atteints, la vaccination préventive.

Au cours de ma visite, on me présenta, tant à Pesterzsebet qu'à Ujpest (autre ville du voisinage), 100 à 150 malades, atteints de diverses formes de tuberculose; et je pus faire à nouveau les constatations que j'avais relevées à Berlin peu de temps auparavant. Mêmes apparences de guérison rapide obtenue après 1 à 3 injections du vaccin de Friedmann, guérisons datant de quelques semaines, quelques mois ou quelques années suivant le cas.

La similitude de ces résultats m'impressionna beaucoup. Car il faut noter qu'ils étaient obtenus en pays hongrois par des gens indifférents au succès d'une méthode étrangère, insoucieux d'un prestige dont ils ne pouvaient retirer aucune gloire et opérant dans un milieu social étranger aux plus élémentaires exigences de l'hygiène. J'ajoute que la municipalité manifestait officiellement sa satisfaction des résultats obtenus par une méthode qui n'obérait pas son budget. Le maire de Pesterzsebet envoya plus tard au maire de Reims une attestation conforme à ses déclarations verbales.

Tels sont, en gros, les résultats recueillis au cours de mes missions en Allemagne et en Hongrie. Je les fis connaître. Mal m'en prit : « Si j'avais la main pleine de vérités, dit un sage, je me garderais bien de l'ouvrir ». Il est, en effet, toujours prudent de distinguer les vérités qui plaisent et celles qui déplaisent.

Les résultats obtenus par l'emploi du vaccin.

Il convient d'examiner successivement les résultats, suivant que le vaccin est utilisé aux fins prophylactiques ou aux fins thérapeutiques.

A. Examinons d'abord le premier cas. La ville de Pesterzsebet a été le théâtre de cette action préventive qui a revêtu le caractère d'une véritable croisade. On a confié la direction de celle-ci au Dr Szalai, de Budapest, à l'égard de qui je professe — et le dis solennellement — les sentiments de la plus haute estime. Le nombre de vaccinations pratiquées dans l'entourage des malades dépistés par le dispensaire dépasse 20.000. Les dites vaccinations ont commencé il y a plus de 10 ans. En 1925, la mortalité par tuberculose atteignait à Pesterzsebet 2,9 pour 1.000. C'est à cette date que l'on commença les vaccinations. Or, en 1931 (6 ans plus tard), la mortalité est tombée à 1,1 pour 1.000. Et en 1934 (soit après 10 ans de pratique de cette vaccination), la mortalité a atteint 0,8 pour 1.000. Par conséquent, voici une expérience portant sur une population importante (80.000 habitants environ) et aboutissant à une diminution de mortalité par tuberculose égale à 2,1 °/₀₀.

B. Les résultats thérapeutiques ne sont pas moins intéressants. Que l'on ne croie pas, qu'ils portent sur un petit nombre d'observations. Le Dr Szalai me fait connaître qu'en Hongrie 400 médecins utilisent ce vaccin; le Dr Gardi a traité 10.000 malades; le Dr Kaufmann 5.000, le Dr Sandor 1.000. Quant à lui, son expérience personnelle porte à ce jour (m'écrit-il le 24 novembre 1938) sur 30.174 malades. Il précise dans cette même lettre les conclusions suivantes :

Dans les cas de prime début de tuberculose pulmonaire (certaine cependant) [1] la guérison peut atteindre couramment 98 % des cas traités;

Quand il s'agit d'une tuberculose pulmonaire au 2e degré mais ne provoquant pas de température buccale égale à 38°, on peut obtenir la guérison après 2 à 4 injections de vaccin chez 70 % des malades;

1. Ces cas de début sont caractérisés cliniquement par quelques-uns des symptômes suivants : toux, expectoration, sueurs nocturnes, amaigrissement, perte d'appétit, quelquefois légère hémoptysie, température subfébrile, douleurs pectorales et dorsales. A l'auscultation, respiration rude, parfois quelques râles secs.

Dans les tuberculoses que nous appelons chirurgicales (osseuses, articulaires) on peut obtenir une guérison complète dans 80 à 90 % des cas, si du moins il n'existe pas simultanément de lésions pulmonaires ou si les lésions ne dépassent pas le premier degré. Il y a lieu de noter que la guérison est obtenue en cas de tuberculoses osseuses et articulaires après quelques mois, alors que les autres méthodes (immobilisation dans le plâtre ou appareils divers) exigent plusieurs années pour obtenir un même résultat en réalisant le plus souvent une ankylose;

Dans les cas d'orchite tuberculeuse, la guérison est si certaine que l'on n'a jamais l'occasion de pratiquer la castration;

Dans les cas de néphrite, le Dr Szalai a obtenu soit une amélioration durable, soit une guérison, alors que toute autre méthode préalablement employée était demeurée sans résultat.

Par un document du 31 janvier 1936, le Dr Szalai me faisait part d'une statistique de mortalité d'enfants vivant au contact immédiat de leurs parents atteints de tuberculose ouverte. Ces enfants qui ne reçoivent aucun secours alimentaire ont été vaccinés; voici les résultats :

	Nombre de vaccinés	Décès	Pourcentage des décès
Enfants vaccinés à titre prophylactique ou au cours d'une infection au début.	1.428	8	0,56
Enfants vaccinés au cours de la 2e période d'une tuberculose évolutive.....	28	3	10,7
Enfants vaccinés au cours de la 3e période.....	18	8	44
Enfants vaccinés au cours de tuberculose non pulmonaire.....	28	3	10,7
Ensemble.....	1 502	22	1,46

Dans un travail intitulé « Une œuvre de prophylaxie sociale de la tuberculose par la vaccination B. C. G. dans le milieu maritime du port de Brest » *Revue de la tuberculose*, n° 5, 1935, on lit que sur 366 enfants de famille tuberculeuse traités par le B. C. G. (donc non encore malades), 6,2 % sont morts en 8 ans. Qu'on veuille bien remarquer que chez les enfants de Pesterzsebet vaccinés prophylactiquement le taux de la mortalité atteint seulement en une période d'observation de 10 ans 0,6 %.

Il y a lieu de préciser que cette méthode est dépourvue de tout danger, comme l'affirme, d'autre part, le Dr Gardi après une pratique de 10.000 vaccinations (*Wiener Medizinische Wochenschrift*, n° 31, 1935).

Le Dr Szalai insiste à de multiples reprises sur le fait que l'importance majeure de cette méthode ne réside dans les admirables succès obtenus dans des cas graves, mais bien dans la guérison certaine et durable des cas de début obtenue dans une proportion de 98 %. Elle correspondrait à une véritable éradication de la tuberculose en tant que fléau social.

Réflexions générales.

Toute méthode nouvelle soulève des oppositions qui se dissimulent sous des apparences doctrinales. Cet honneur ne fit pas défaut au vaccin de Friedmann.

On déclara qu'il ne pouvait être question d'un bacille tuberculeux authentique et ce, pour des raisons diverses que je néglige, puisque aussi bien les résultats montrent que, tout mauvais bacille qu'il est, il se montre meilleur agent thérapeutique que tout autre proposé jusqu'à ce jour. On déclara aussi — et ce sur la foi d'expériences rigoureusement conduites — que des animaux infectés par des injections de bacilles tuberculeux véritables n'étaient pas protégés par un traitement vaccinal préalable.

Ici je dois faire observer que des expériences de ce genre devraient reproduire aussi exactement que possible les conditions de l'infection naturelle. Jamais, dans le cours ordinaire de la vie, on n'est infecté par des inoculations massives; il s'agit, au contraire, d'infections discrètes, discontinues et répétées. La pénétration des bacilles de Koch s'accomplit sournoisement et par petits nombres. Dans ces conditions, le vaccin protège évidemment comme le montrent les expériences de Pesterzsebet. Mais, dans le cas contraire, il devient insuffisant; et il se conduit alors comme le vaccin antityphique dont les observations de G. Dubreuil (*Revue d'Hygiène*, mai 1936) nous montre qu'il ne protège pas les consommateurs de coquillages contre les ingestions bacillaires si massives qu'elles équivalent à une véritable inoculation. Dans l'un et l'autre cas, le vaccin se montre défaillant; mais dans l'un et l'autre cas on a dépassé les limites de ses conditions de protection.

Je crois d'ailleurs que ladite vaccination ne s'accomplit que chez les sujets qui s'y prêtent. Je veux dire qu'on ne saurait ni contrarier ni forcer la Nature. La Faculté de Médecine de Montpellier, qui s'est instituée fort sagement gardienne des principes d'Hippocrate, enseigne avec raison qu'il faut se plier aux nécessités naturelles, les analyser et n'intervenir thérapeutiquement que dans le sens où l'on a découvert que la Nature est maniable. Il existe des sujets chez qui tout vaccin est inutile parce qu'ils n'ont pas en eux

les moyens de réagir à cette stimulation et de réaliser ce que celle-ci les invite à produire. Il en est d'autres qui ont une tendance naturelle à lutter contre l'infection tuberculeuse, mais qui ne trouvent pas dans leurs forces intimes la possibilité de réaliser victorieusement cette lutte. A ces derniers qui sont légion, le vaccin sera utile en les mettant en mesure de faire ce à quoi ils tendent naturellement mais en déployant un effort et des moyens insuffisants pour s'assurer le succès.

Telles sont, me semble-t-il, les arguments que l'on peut opposer à ces manifestations doctrinales.

Quant à répondre aux raisons que l'on ne donne pas et qui ont trait au souci de conserver le prestige d'un chef ou de demeurer fidèles à des habitudes, mieux vaut ne pas s'en soucier. Ces querelles ne rappellent-elles pas d'ailleurs celles qu'évoque Faguet en ses propos littéraires lorsqu'il parle des colères soulevées dans certaines villes par l'éclairage nocturne qui provoqua parmi les habitants la formation de deux clans ridicules : celui des réverbéristes et celui des antiréverbéristes qui se disputèrent longuement sur l'opportunité de ce progrès. Il suffit aujourd'hui de regarder l'éclat des globes électriques pour juger l'état d'esprit qui provoqua ces querelles.

On me reprochera sans doute de ne pas mentionner de travaux français. Mais il faut que l'on sache que ledit vaccin a été interdit. On pourrait lire cependant un livre du Dr G. Daniel (de Marseille) édité chez Figuière sous le titre : *Le Vaccin de Friedmann*, et des observations médicales très précises du Dr Hervé (de Paris) relatées dans un article paru sous ma signature dans *Le Siècle Médical* du 1er août 1938.

Si je n'ai pas apporté de contribution personnelle à ces études, c'est que me consacrant entièrement à mon enseignement et à mes recherches, je ne pratique pas la profession médicale. Mon rôle n'a consisté qu'à dire ce que j'ai vu et à demander qu'on instituât en France des expériences pour juger la question.

Je renouvelle ici l'expression de ce vœu sous la même forme que je l'ai fait il y a dix ans.

En écrivant ce qui précède je songe aux innombrables malades qui pourraient être protégés et peut-être guéris, si l'on voulait seulement faire appel au jugement de l'expérience.

E. Téchoueyres,
Directeur de l'Ecole de Médecine
et de Pharmacie de Reims.

ÉTUDES BIOCHIMIQUES SUR LE COMPORTEMENT DE QUELQUES VÉGÉTAUX HERBACÉS

Certes, l'Ecole française tient une place honorable quant à la solution de bien des problèmes posés par la physiologie végétale. Mais la grande complexité des questions méritant réponse a permis davantage l'éclosion de contributions fragmentaires que l'émergence de résultats relativement complets concernant une plante donnée, sous des conditions expressément précisées de sol et de climat. Depuis bientôt vingt ans, je me suis attaché à combler partie de ces lacunes et, personnellement, j'ai étendu à d'autres espèces végétales les travaux remarquables que l'américain Waters avait consacrés à la fléole des prés. Les conséquences pratiques de telles recherches ne sont pas mises en doute; leur valeur théorique n'est pas moindre parce qu'elles aident à comprendre les processus de désintégration et d'élaboration des substances tant organiques que minérales, leurs variations sous l'influence de divers éléments dont ceux pédologiques et climatiques dominent. J'estime inutile de m'étendre sur l'effort déployé aussi bien qualitatif que quantitatif pour que ces investigations soient menées à bien, sur les dépenses qu'elles entraînent. L'élaboration de ce court mémoire n'épuise pas l'intérêt de données multiples recueillies en variant le plus possible le protocole expérimental et le faisant reposer sur des bases élargies, polymorphes pour en saisir au moins le sens général des conclusions. Je prétends démontrer pourquoi la fenaison de tel quantième de juin, par exemple, si elle vaut pondéralement pour telle espèce se révèle très inférieure qualitativement à moins qu'une addition d'un certain type de fumure n'en corrige l'insuffisance de valeur nutritive, pourquoi aussi telle coupe déficiente quantitativement compense par sa richesse en unités hautement nourricières la carence de rendement. Voilà la signification strictement pratique des travaux entrepris. Mais je précise aussi quelle est l'allure de la destruction des protéines au fur et à mesure de la croissance du végétal, quelles sont les étapes de la synthèse des hydrates de carbone, les termes du passage des monosaccharides réducteurs aux polysaccharides solubles, puis

insolubles sur un sol spontanément pauvre ou moyen ou artificiellement enrichi.

J'estime ne pas avoir de temps pour interroger des textes qu'une rapide lecture révèle par trop incomplets et flous; j'ai tâché d'éviter cet écueil et de détailler, au cours des expériences rapportées, la nature physico-chimique des sols hébergeant les cultures, avec leur éventuelle correction par épandage de fertilisants, les conditions climatiques des années d'expérience, les procédés analytiques ayant mes préférences. On trouvera tout cela exposé partie dans les lignes qui suivent, partie dans mes travaux propres figurant dans la bibliographie.

J'ai examiné longuement le cycle vital de quatre espèces herbacées :

Deux Légumineuses — Papilionacées :
annuelle : Fenugrec (*Trigonella foenum-graecum*)
vivace : Sainfoin (*Onobrychis sativa*).

Deux Poacées :
annuelle : Pâturin (*Poa annua*)
vivace : Dactyle (*Dactylis glomerata*).

Pour cette dernière espèce, j'ai étudié comparativement la constitution chimique de la plante saine, indemne d'atteinte parasitaire, et celle du même végétal infesté expérimentalement par une Rouille.

Avant de commenter les résultats de mes recherches, je donne quelques indications numériques sur l'une des Légumineuses, sur l'une des Poacées. Partie de la terre siliceuse, plutôt silico-calcaire, battante, sèche, mais assez riche, portant les cultures a été divisée en cinq doubles parcelles, à l'exception de A conservée comme témoin et ne recevant à ce titre aucune fumure, parcelles qui ont bénéficié chacune d'un apport correspondant, à l'hectare, à :

B dite *avec Azote*, de 150 kg. de sulfate d'ammoniaque à 20 p. 100 et de 150 kg. de nitrate de soude à 16 p. 100, soit 30 et 24 kilos d'Azote, en tout 54.

C dite *avec Phosphore*, de 600 kg. de superphosphate à 14 p. 100, soit 84 kilos d'anhydride phosphorique.

D dite *avec Potasse*, de 200 kg. de chlorure de potassium à 48 p. 100, soit 96 kilos d'oxyde de potassium anhydre.

E dite *avec NPK, fumure complète ou équilibrée*,

SAINFOIN (ONOBRYCHIS SATIVA), CULTIVÉ SUR A

	Mars	Avril	Mai	Juin
Matière sèche pour cent	16,4	17,5	26,3	27,8
100 gr. subst. sèche contiennent :				
Matières grasses	1,13	1,14	1,21	1,05
Protéines	24,10	25.82	29,10	16,30
Cellulose	12,60	13 84	14,01	26,18
Cendres	7,15	8,42	8,68	7,12
Hydrates de carbone	55,02	50,78	47,00	49,35

	Potasse			Anhydride phosphorique		
	insoluble	soluble	totale	insoluble	soluble	total
Mars	7,70	27,43	35,13	4,47	6,11	10,58
Avril	5,13	22,18	27,31	3,26	6,01	9,27
Mai	5,01	20,06	25,07	2,74	4,74	7,48
Juin	3,01	14,16	17,17	1,26	3,02	4,28

PÂTURIN ANNUEL (POA ANNUA), CULTIVÉ SUR B

Répartition des Hydrates de carbone

	Total des Hydrates de carbone	Total des Sucres	Monosaccharides solubles (sucres réducteurs)	Polysaccharides insolubles solubles	Polysaccharides insolubles Amidon et Amyloïdes	Polysaccharides insolubles Hémicelluloses
Mars	7,33	4,37	3,76	0,61	0,15	2,81
Avril	9,36	4,88	4,22	0,66	0,29	4,19
Mai	9,59	4,30	3,49	0,81	0,33	4,96
Juin	14,01	7,55	6,71	0,84	0,46	6,00
Juillet	20,82	9,34	8,35	0,99	0,51	10,97

de 100 kg. de sulfate d'ammoniaque à 20 p. 100 soit 20 kilos d'azote ammoniacal et 150 kg. de nitrate de soude à 16 p. 100 soit 24 kilos d'azote nitrique, en tout 44 kilos d'azote, plus 175 kg. de chlorure de potassium à 48 p. 100, soit 84 kilos de potasse, plus 600 kg. de superphosphates à 14 p. 100, soit 84 kilos d'anhydride phosphorique. Toutes fumures répandues milieu hiver et complétées par hersage soigné.

Voici l'essentiel de nos résultats :

Eau.

En faisant égale à 100 l'amplitude des variations de teneur en eau observées chez le Fenugrec et le Sainfoin, cette valeur s'établit à 112,5 pour le Pâturin et à 154,1 pour le Dactyle. Pour cette espèce, suivie de plus près au cours de nos expériences, le pourcentage de matière sèche s'élève constamment du 1er avril au 15 juillet, s'abaissant vers le début d'août à l'apparition de nouveaux rejets tranchant par leur teinte verte sur celle paille des touffes en fin de fructification. La perte en eau est constante, ici plus accusée, là un peu moins, différant avec le végétal étudié. Une infestation par microcryptogame, pour une même espèce selon qu'elle est considérée dans la plénitude de son état de santé ou pendant les diverses phases de l'action parasitaire, maintient la turgescence des cellules de l'hôte et la perte en eau, ou si l'on préfère, l'augmentation du taux de matière sèche, est atténuée par rapport aux plants indemnes. Les étapes de cette dessiccation, encore que progressive, ne sont pas de même valeur. Avec des feuilles bien développées, des tiges dressées mais ne montrant pas encore de panicules déployées, des rejets basilaires nombreux, s'amorce un départ aqueux comparativement avec les touffes bien vertes, à feuilles au tiers de leur croissance. L'élévation de la quantité de matière sèche se fait discrètement lorsque les panicules sont apparentes, le limbe foliaire, vert foncé; elle se précipite avec l'acquisition par les feuilles de leurs dimensions maxima, quand les gaines se dilatent et se font moins embrassantes, quand les inflorescences divariquées s'étalent largement. A la fin de la floraison, alors que les panicules denses ont un port d'épi, la perte en eau est peu sensible mais ne tarde pas à s'affirmer brusquement avec la défloraison et la formation des caryopses. Cette chute atteint son acmé avec le jaunissement physiologique des feuilles et la maturation des fruits. Il y a compensation partielle si des pluies d'été, favorisant l'éclosion de rejets basilaires, entraînent un nouveau départ de végétation. Pour la plante altérée, la courbe est identique, indiquant toutefois un ralentissement aux premiers stades.

Matières grasses.

En faisant égale à 100 l'amplitude des variations de la teneur en matières grasses de la substance sèche observées chez le Sainfoin, cette valeur ressort à 600 pour le Fenugrec, à 750 pour le Pâturin, à 1.100 pour le Dactyle. Les parties vertes des Légumineuses examinées, tant annuelles que vivaces, contiennent moins de matières grasses (1,05 à 2,20 p. cent) que celles des Graminées (3,40 à 5,90 p. cent). Alors que pour les Légumineuses, le maximum de substances grasses est noté chez l'espèce annuelle, c'est le contraire que l'on observe chez les Graminées. Plus ou moins rapide, mais constante, en est l'augmentation initiale, pendant toute la période de croissance vraie; le déclin commence à la floraison, parfois au début de la formation des fruits mais la dégradation des lipides s'accentue vers la fin du cycle vital pour les quatres espèces étudiées et quelle qu'en soit la durée. Chez le Dactyle infesté expérimentalement, cette marche descendante est impitoyablement freinée, au milieu juillet, avec la fructification complète des panicules; la synthèse des matières grasses s'opère en même temps que la plante entre à nouveau en période d'activité et se traduit même par un chiffre supérieur à celui exprimant le premier départ de végétation.

Protéines.

En faisant égale à 100 l'amplitude des variations de la teneur en protéines de la substance sèche observées chez le Fenugrec,, cette valeur s'élève à 142,1 pour les Sainfoin et Pâturin, à 273,6 pour le Dactyle. La synthèse des protéides est exacerbée dans deux cas, au début, celui des Légumineuses, tant annuelle : Fenugrec, que vivace : Sainfoin, avec plus d'ardeur chez celle-ci. Il y a régression continue pour toutes les autres étapes et pour les quatre espèces étudiées, avec léger relèvement du taux des matières azotées chez le Dactyle quand apparaissent des rejets périradicaux de deuxième formation. Cette désintégration des substances protéidiques est maximum chez le Sainfoin quand celui-ci va fleurir et jusqu'à l'apparition des gousses. Il y a parallélisme des courbes exprimant le mouvement des protides chez le Dactyle, aussi bien pour les touffes indemnes que pour celles spoliées par *Uromyces dactylidis*. L'effondrement est de même signification, moins cependant la deuxième phase, car l'épuisement des plantes altérées est tel que,

après une floraison contrariée, une fructification partiellement compromise, l'on n'assiste pas à un renouveau de végétation. Cette carence d'activité est principalement due à une insuffisante migration d'éléments utiles vers les organes de réserve.

Cellulose.

En faisant égale à 100 l'amplitude des variations de la teneur en cellulose de la substance sèche observées chez le Fenugrec, cette valeur se fixe à 155,5 pour le Sainfoin, à 161,1 pour le Pâturin, à 255,5 pour le Dactyle. L'augmentation du taux de cellulose commence sensiblement avec la diminution de celui des substances protéiques. La gradation est moins évidente chez les espèces annuelles que chez celles vivaces et le passage à des paliers d'à peu près égale valeur s'affirme vers la floraison. Chez le Dactyle, le pourcentage de cellulose s'abaisse quand augmente celui des protides et il y a une corrélation nette entre les deux phénomènes. Comparativement à la plante saine, le taux des hémicelluloses subit une diminution depuis l'apparition des touffes; la croissance, peu après l'infestation expérimentale, est torpide, déséquilibrée, les tiges et leurs feuilles ne sont pas érigées avec la même assurance et les panicules florifères sont rares. Le redressement somatique et biochimique s'opère seulement dès le milieu de mai et la courbe des celluloses est alors fermement ascendante. Il y a là encore un décalage du cycle végétatif, de courte durée semble-t-il, par cachexie rapide de la plante. Le jaunissement intervient promptement et il y a, au début d'août, un très timide départ. La teneur en polysaccharides insolubles est toujours considérablement moindre pour le Dactyle parasité que pour celui indemne d'atteinte fongique.

Cendres.

En faisant égale à 100 l'amplitude des variations de la teneur en cendres de la matière sèche observées chez le Sainfoin, cette valeur s'inscrit à 118,7 pour le Pâturin, à 187,5 pour le Fenugrec, à 243,7 pour le Dactyle. Le métabolisme des substances minérales reconnaît à l'orée de la végétation un abaissement de taux pour les plantes annuelles, une élévation pour celles vivaces, quelle que soit la famille à laquelle appartient l'espèce étudiée. Dans les deux cas, la tendance évolutive est à l'abaissement de ce taux, constant, régulier chez le Fenugrec et le Pâturin, intervenant au moment de la floraison et s'accentuant avec la production carpique chez le Sainfoin et le Dactyle. A la chute en lysis pour le Sainfoin, s'oppose l'atténuation moins marquée pour le Fenugrec, aussi l'installation d'un palier pour le Pâturin, enfin un léger relèvement chez le Dactyle, relèvement allant de pair avec le développement des parties vertes de la base et qui se traduit, ainsi que je l'ai plus haut indiqué, par une diminution de pourcentage de la matière sèche, une augmentation de la quantité de protides.

Sous une forme condensée, la courbe qui représente les diverses étapes du métabolisme minéral est comparable chez le Dactyle sain et chez la même espèce infestée par une rouille. Au début, une minéralisation élevée qui coïncide avec l'optimum de la photosynthèse; suit alors, bien que les feuilles décombantes aient atteint leurs plus grandes dimensions et que les panicules soient à la veille de s'étaler et de fleurir, une régression, un plan de pause, encore une régression, puis rapidement une augmentation avec l'installation d'une chlorose annonciatrice de la fin du cycle vital, enfin, non moins brusquement, quand le jaunissement est uniforme et la maturité des caryopses, à peu près complète, une chute nette.

D'observations nombreuses faites par mes soins sur diverses espèces herbacées, par exemple sur la Lupuline (*Medicago lupulina*), pieds indemnes d'attaque fongique et pieds envahis par *Septoria medicaginis*, j'arrive à cette conclusion, vraie aussi pour les végétaux arbustifs, que la composition des sujets atteints est caractérisée, alors qu'ils luttent encore efficacement contre le microcryptogame spoliateur, c'est-à-dire à la période d'invasion, par une diminution du taux des matières grasses, des sucres insolubles et des cendres et par une augmentation de celui des protéines et des hydrates de carbone solubles. Les cendres contiennent moins de sels alcalino-terreux, beaucoup plus de ceux alcalins; elles sont aussi davantage riches en phosphore. Ceci confirme les résultats d'investigations antérieures et peut se résumer : *quant à son chimisme, à la période aiguë, un tissu malade est un tissu jeune*, conclusion valable seulement, je n'insisterai jamais assez, pour certaines phytomycoses. L'ion Ca paraît accompagner les hémicelluloses : il est significatif d'évolution, de vieillissement tissulaire; ceux P et K suivraient, au contraire, les protéines et, vraisemblablement, le second surtout, l'amidon.

Les rapports physiologiques existant, pour une même plante considérée à divers stades de végétation, entre divers constituants minéraux varient énormément selon que l'on envisage la composition mécanique et chimique du terrain d'expérience, la qualité d'annuel ou de vivace, l'état de

santé de l'espèce essayée, surtout la nature des engrais éventuellement répandus. La minéralisation exprimée arbitrairement sans doute par la somme NPK est utile à connaître : elle permet de saisir le comportement d'une plante en face d'une affection parasitaire et de préciser les corrections dues à l'emploi heureux d'une fumure, aussi de se faire une idée de l'épuisement du sol par les quantités exportées, encore de choisir le moment optimum de coupe et de concilier les points de vue : obtention des maxima de valeur nutritive, réduction de l'épuisement foncier et meilleure mise en réserve de substances utiles chez les espèces vivaces, acquisition d'utiles moyens de défense — sources d'activité fonctionnelle plus favorable —, chez les plantes atteintes de maladies parasitaires.

D'après les chiffres obtenus à partir de nos essais, on peut conclure que, au début du cycle vital, il y a une minéralisation des parties vertes supérieure chez la plante saine par rapport à celle altérée. Au fur et à mesure de la croissance, l'on constate une baisse du taux des matières minérales et, à la fin de la période de végétation vraie, la plante atteinte d'affection parasitaire présente autant de cendres exprimées en NPK que celle saine en contient vers la moitié de son développement. Si l'enseignement de ces constatations peut être pratiquement négligé pour des Légumineuses et Graminées annuelles faisant l'objet d'une seule coupe, il ne saurait en être ainsi pour celles vivaces de ces mêmes familles car elles voient contrariée et compromise la migration de leurs réserves.

L'état de santé est exprimé par la valeur de la somme NPK à une période donnée : la plus faible minéralisation des parties vertes à la fin du cycle végétatif coïncide avec le rythme optimum des échanges. Chez le Dactyle aggloméré (Graminée vivace), sain, la plus faible somme NPK est obtenue chez la plante ayant reçu une fumure potassique; viennent ensuite, dans l'ordre descendant, une fumure NPK équilibrée, une fumure azotée. Alors que 100 gr. de matière sèche du végétal cultivé sur parcelle ayant reçu des engrais potassiques ne contiennent que 0 gr. 837 de NPK définitivement enlevé, celui croissant sur un sol totalement privé d'apports de fumures en exporte 2 gr. 918, sans profit pour le bétail consommant de tels fourrages et d'une grave incidence sur le bon comportement du végétal au cours des exercices ultérieurs.

Chez le Fenugrec (Légumineuse annuelle), sain, la plus faible somme NPK est fournie par la plante n'ayant reçu aucune fumure d'ailleurs sensiblement à égalité avec celle se développant sur parcelle fumée aux engrais potassiques; viennent ensuite, dans l'ordre descendant, une fumure NPK équilibrée, une fumure azotée, une fumure phosphorique. Alors que 100 gr. de matière sèche du végétal cultivé sur terrain ayant reçu des engrais potassiques, par exemple, ne contiennent que 3 gr. 15 de NPK définitivement enlevés, celui croissant sur sol fumé aux engrais phosphoriques en exporte 3 gr. 84. Chez le Dactyle aggloméré, altéré, la plus faible somme NPK est obtenue chez la plante ayant reçu une fumure complète; viennent ensuite, dans l'ordre descendant, une fumure potassique, une fumure azotée. Alors que 100 gr. de matière sèche du végétal cultivé sur parcelle ayant reçu une fumure NPK équilibrée ne contiennent que 1 gr. 083 de NPK définitivement enlevé, celui croissant sur un sol totalement privé d'apport de fumures en exporte 2 gr. 503. Cet épuisement, sans profit sensible pour le bétail alimenté par ce foin, compromet gravement la vitalité des touffes; les prochains rejets, même s'ils ne sont pas à nouveau infestés par *Uromyces dactylidis*, seront forcément chétifs. L'emploi d'une fumure complète est donc hautement profitable pour la plante puisqu'elle n'autorise qu'une exportation limitée, la plus réduite, d'éléments minéraux; il est intéressant de noter que cette réduction porte principalement sur la potasse — différence de 15 p. cent au profit de la fumure complète.

La plante saine est donc davantage minéralisée que celle altérée dans deux cas : témoin sans fumure et parcelle avec fumure complète. Les additions d'engrais azotés seuls ou d'engrais potassiques seuls diminuent cette minéralisation chez le végétal indemne d'infestation, ceux-là plus que ceux-ci; elles se révèleraient donc avantageuses par une moindre exportation d'éléments utiles.

Les problèmes d'alimentation rationnelle des animaux domestiques n'ont reçu à ce jour qu'une solution : celle des normes d'entretien et de nourrissement basées sur la composition et la digestibilité des principes immédiats d'une ration. Or, la pathologie ostéo-articulaire comparative nous montre qu'il y a lieu de tenir compte aussi de la constitution de la matière minérale — partant de carences possibles. Nous avons analysé divers aliments d'origine végétale, foins et grains, et j'ai donné, avec la teneur en cendres, la répartition pour chacun d'eux du phosphore et du calcium. Sur ces indications, doivent être établis les principes d'élevage d'espèces bovines et chevalines. Dans l'exploitation agricole que nous envisageons, il est entretenu quatre vaches laitières de race pure, type Montbéliarde, pour la production du lait. Leur poids moyen est de 600 kilos;

il s'y ajoute un veau élève d'un an pesant 300 kilos. Ce beau bétail produit dans l'ensemble 4 veaux, 10.400 litres de lait (soit 2.600 litres par tête et par an) et 520 quintaux de fumier. Pour l'alimentation, aussi bien pour les vaches que pour les chevaux dont nous allons parler, il n'y a pas de morte-saison; la ration par tête est la même en tout temps, considéré par conséquent comme périodes de travaux. Les vaches laitières consomment par tête et par jour 50 kilos de sorgho vert ou 20 kilos de foin, auxquels s'ajoutent 3 kilos de repasses. La cavalerie de l'exploitation comprend quinze chevaux de gros trait, race bretonne, d'un poids moyen de 600 kilos, et trois chevaux, dits légers, race arabe, d'un poids moyen de 300 kilos. Elle produit dans l'ensemble 2.340 quintaux de fumier. L'absence de période de travaux ralentis a été signalée ci-dessus à propos du cheptel bovin. Dans les deux cas, la paille d'avoine sert de litière. Les chevaux consomment, par tête et par jour, 2 kilos d'avoine, 1 kilo et demi de caroubes, 1 kilo et demi de son, 15 kilos de foin.

D'après les indications fournies par le rapport P^2O^5/CaO, les semences livrées à l'alimentation sont particulièrement riches en phosphore, très pauvres en calcium; les parties vertes, fourrage ou foin, sont particulièrement riches en calcium, pauvres en phosphore; une ration alimentaire, d'entretien ou d'engraissement, doit comporter partie de semences et partie de substance verte, fraîche ou sèche, indépendamment de la nature et du taux des principes digestibles, sous le seul angle de la constitution et de l'équilibre des matières minérales. Sous cette réserve, l'on ne constatera dans le cheptel aucune maladie de carence de type aphosphorose, avec ou sans avitaminose, et vraisemblablement pas davantage d'affection ostéo-articulaire.

J'ai examiné concurremment les variations du taux du phosphore chez les espèces fourragères, en années sèche et humide, en sols calcaire et siliceux, c'est-à-dire les répercussions possibles de l'action de facteurs climatiques et pédologiques sur la composition d'une même espèce végétale.

Relativement à l'ensemble des matières minérales, l'on constate la présence de davantage de cendres, quelles que soient la nature du terrain et la famille, Légumineuses ou Poacées, des espèces étudiées, quand l'automne et l'hiver sont caractérisés par des précipitations copieuses, la plus grande minéralisation s'observant chez les plantes poussant en terrain calcaire. Ce n'est pas précisément le chiffre global exprimant la pluviosité annuelle qu'il y a lieu de retenir mais simplement celui valorisant les précipitations de l'automne et de l'hiver précédents. Le maximum de substances inorganiques s'offre chez les espèces vivaces. Comme il fallait s'y attendre, la chaux est moins abondante chez la plante croissant en sol siliceux et les pluies tombées n'ont d'influence pour en élever le taux que lorsqu'elle pousse sur un tel terrain alors que celui du même végétal se développant sur calcaire reste stationnaire. Les espèces vivaces sont constamment plus riches en chaux pour si divers que soit le substratum arable. Plus minéralisées en phosphore que les Légumineuses sont les Graminées vivant sur le calcaire, mais avec augmentation du taux de ce constituant, aussi bien chez les unes que chez les autres, lorsqu'elles poussent en sols siliceux. La valeur optimum du phosphore s'observe aussi chez les espèces vivaces.

Il en résulte évidemment que, avec de moindres précipitations, la valeur du rapport P^2O^5/CaO s'abaisse pour les espèces croissant en terrains riches en chaux, s'élève pour celles évoluant sur ceux qui en sont pratiquement dépourvus; cette même valeur diminue presque toujours pour les espèces vivaces quelles que soient la famille — Légumineuses ou Graminées —, la nature du terrain et l'importance des précipitations.

Pour des hélophytes recueillies à Porquerolles (roche d'origine : schiste séricitoux ou phyllade satiné-lustré à séricite donnant des terres siliceuses plutôt que silico-argileuses, très pauvres ou dépourvues de chaux, plutôt riches en magnésie, pauvres en acide phosphorique, riches en potasse) et à Brignoles (roche d'origine : calcaires blancs et dolomies du Jurassique supérieur avec, par places, grès bariolés et marnes grises sans fossile; aussi quelques couches détritiques crétacées, donnant des terres très meubles, à peine argileuses, s'égouttant facilement, très peu ferrifères, très peu chlorosantes), nos résultats sont ceux exprimés dans plusieurs mémoires, desquels l'on peut déduire que, quel que soit le taux des précipitations, il y a davantage de cendres chez les hélophytes croissant sur substratum riche en chaux; que les augmentations de P^2O^5 et de CaO sont corrélatives sur les sols calcaires, le rapport conservant sensiblement même valeur pour les Joncées annuelles. La minéralisation plutôt élevée est maintenue chez celles vivaces et chez les Cypéracées.

Hydrates de carbone.

En faisant égale à 100 l'amplitude des variations de la teneur en hydrates de carbone de la matière sèche observées chez le Fenugrec, cette valeur s'exprime numériquement par 107,6 pour

le Pâturin, par 123 pour le Sainfoin, par 253,8 pour le Dactyle. Les pourcentages maxima de substances hydrocarbonées globales se rencontrent chez les Légumineuses (46 mn et 55 mx), ceux minima chez les Graminées (23 mn et 38,1 mx). Il y a réduction de ce taux d'abord, puis relèvement et ascension au fur et à mesure de la croissance de la plante; la phase terminale du cycle en cours est caractérisée par l'abaissement quantitatif chez les espèces annuelles, par l'augmentation chez celles vivaces.

La richesse en hydrates de carbone, ensemble des sucres et formes de passage de l'amidon aux celluloses, est un accroissement régulier durant toutes les phases du développement du Dactyle aussi bien sain qu'altéré. Mais alors que, sous cet angle, la seule perturbation fonctionnelle qui se situe à l'époque de la défloraison et de la maturation des caryopses est relevée le 15 juin pour la plante indemne, le même fait ne se présente pour celle parasitée qu'au commencement de juillet. Les courbes exprimant les teneurs en hydrates de carbone sont parallèles, à ce seul décalage près.

Pour ce qui est du retentissement biochimique d'une affection parasitaire sur les espèces herbacées, je rappelle que, chez les plantes atteintes, l'on note un moindre taux de sucres réducteurs, de matières amyloïdes, c'est-à-dire des formes de passage de l'amidon aux celluloses, aussi d'hémicelluloses et encore un pourcentage plus élevé de sucres non réducteurs et de dextrines. Les teneurs en glucosides et amidon vrai n'autorisent pas à dégager une quelconque conclusion. Ces données reposent sur les examens chimiques exécutés comparativement sur la Lupuline (*Medicago lupulina*), saine et parasitée par *Septoria medicaginis*.

Dans trois parcelles à peu près homogènes — terres plutôt compactes par leur teneur en sable fin et d'imperméabilité tempérée par la faible quantité d'argile, contenant : N total 0,60 à 1,01, K assimilable 0,20 à 0,37, anhydride phosphorique soluble dans l'acide citrique à 2 p. 100 0,13 à 0,49, nous avons semé des graines de diverses graminées fourragères spontanées en Haute- et Basse-Provence. A l'automne précédant la deuxième année de végétation, un coin de chaque parcelle a reçu, sous forme de chlorure de potassium à 48 p. 100, une quantité de potasse correspondant à 150-160 kg. à l'hectare. Durant cette deuxième année, nous avons procédé à l'analyse des plantes, respectivement prélevées dans la parcelle témoin et dans celle ayant reçu une fumure potassique.

Pour toutes les graminées étudiées, la teneur en hydrates de carbone est augmentée du début à la fin du cycle végétatif en quantité relativement et en qualité absolument. Sans doute, le pourcentage de cellulose s'accroît-il régulièrement mais pour les constituants hydrocarbonés, ceux utiles, de haute valeur nutritive, c'est-à-dire les mono- et les polysaccharides solubles, atteignent aussi un maximum. En faisant état d'autres données, toujours mises en relief par nous, nous pourrions dire que si une fumure azotée améliore le rendement, une fumure potassique relève la qualité.

Dans les conditions les moins favorables, spécialement sur un sol peu fertile, il y a marche ascendante des taux d'hydrates de carbone aussi bien pour les monosaccharides réducteurs, le saccharose, l'amidon que pour les hémicelluloses : constatation de portée générale. Dans les mêmes terrains, avec une fumure potassique, cette élévation continue se maintient mais avec des variantes portant sur les éléments les plus précieux. L'augmentation globale perd de son éloquence : l'examen attentif des chiffres exprimant les divers constituants montre le relèvement du taux de ceux les plus utiles aux dépens, semble-rait-il, de ceux de nutritivité réduite, c'est-à-dire des hémicelluloses. J'ai montré ailleurs les bienfaits d'une fumure équilibrée, aussi le rendement accru par fumure azotée; je confirme par cette nouvelle contribution l'amélioration qualitative résultant de l'emploi judicieux d'engrais potassiques.

René Salgues.

Février 1939.

(Fondation Salgues, de Brignoles (Var), pour le développement des Sciences biologiques).

BIBLIOGRAPHIE

R. Salgues. 1935. Déséquilibre de composition organique et minérale au cours des affections parasitaires, *C. R. de la Soc. de biol.*, CXX, 36, p. 780-782.

1935. Sur les substances hydrocarbonées de la feuille d'*Ampelopsis veitchii*, *ibid*, CXX, 40, p. 1212-1214.

1937. L'augmentation du taux des Hydrates de carbone chez les Poacées fourragères après fumure potassique, *Bull. Assoc. fr. Et. Sol.*, III, 2, p. 139-145.

1937. Les modifications biochimiques en phytopathologie, *Rev. Gén. Sc.*, XLVIII, n° 9, p, 237-244.

1938. Le taux du Phosphore dans les fourrages de Légumineuses et de Graminées en année sèche et en année humide, en sol calcaire et en sol siliceux, *Ann. Agr.*, 8e année, n° 3, p. 325-335.

1938. Minéralisation des parties vertes en fonction de l'application des fumures, *Bull. Assoc. fr. Et. Sol.*, IV, I, p. 36-40.

1938. Etudes de Physiologie végétale, *Rev. Gén, Sc.*, XLIX, n° 9, p. 238-246.

1938. Influence de la fumure sur le rendement et la composition de quelques plantes cultivées, *Ann, Agr.*, 8e année, n° 4, p. 537-551.

1938. Aperçus phytosociologiques sur le département du Var, *Ann. Soc. Hist. Nat. Toulon*, n° 22, p. 59-103, *passim*. illus.

1939. Le Fenugrec, *Trigonella foenum-graecum* L., *Bull. Sc. Pharmacol.*, n° 2, février 1939.

BIBLIOGRAPHIE

ANALYSES ET INDEX

1° Sciences Mathématiques

Appell (Paul). — **Analyse mathématique.** — *Tome* I : Analyse des courbes, surfaces et fonctions usuelles, intégrales simples. — *Cinquième édition entièrement refondue par* Georges Valiron. — 1 *vol. de* 395 *p. Paris*, 1937, *Gauthier-Villars, édit.*

Cette nouvelle édition du traité d'analyse de M. Paul Appell développe le programme d'analyse et de géométrie du certificat de mathématiques générales de la Faculté des Sciences de Paris et par suite comporte de nombreux compléments et additions sur les précédentes éditions.

Les trois premiers chapitres correspondent aux leçons d'introduction à la géométrie analytique exposées à la Sorbonne au début du cours de mathématiques générales, coordonnées, théorie des vecteurs, éléments de géométrie analytique plane : Directions et angles, transformation de coordonnées, géométrie analytique de la droite, coordonnées polaires, courbes du second degré, éléments de géométrie analytique dans l'espace, plans et droites, transformation de coordonnées, surfaces du second degré.

Le quatrième chapitre étudie les généralités sur les fonctions d'une variable (représentation des fonctions, fonctions paires ou impaires, périodiques, monotones) et sur les notions de limites et de continuité.

Le chapitre V est consacré à l'étude des fonctions dérivables, définition de la dérivée, calcul des dérivées, application à la variation des fonctions, résolution des équations par les méthodes d'approximation, tandis que le chapitre VI introduit les notions de fonction primitive, d'intégrale, de différentielle et d'intégrale définie.

Le chapitre VII expose les propriétés des exposants fractionnaires et irrationnels, et les variations des fonctions exponentielles, logarithmiques et hyperboliques.

Le chapitre VIII revient sur les méthodes d'intégration, intégration par changement de variable et intégration par partie, intégration des fonctions rationnelles et des fonctions trigonométriques tandis que le chapitre IX étudie les intégrales définies dont une limite est infinie ou dont la fonction à intégrer n'est pas bornée.

Le chapitre X est consacré à l'étude des fonctions de plusieurs variables et à l'étude des surfaces et des courbes en général dont les propriétés sont examinées en détail dans le chapitre XI qui étudie la représentation paramétrique des courbes planes ou gauches, leur courbure et torsion, la courbure des courbes tracées sur les surfaces, la théorie des enveloppes et des développées. L'étude des courbes est ensuite reprise en coordonnées polaires au chapitre XII.

Enfin le chapitre XIII donne les éléments de la théorie des intégrales curvilignes, calcul des aires planes, aire d'une portion de surface de révolution, calcul des volumes.

G. P.

Karamata (J). — **Sur les théorèmes inverses des procédés de sommabilité.** — Actualités scientifiques et industrielles, 450. — *Exposés sur la théorie des fonctions publiés sous la direction de* P. Montel, VI. — 1 *fasc. de* 47 *p. Paris*, 1937. — *Hermann et Cie, édit.*).

Les théorèmes inverses des procédés de sommabilité donnent les conditions auxquelles doivent satisfaire les termes d'une série pour qu'on puisse en conclure sa convergence sachant qu'elle est sommable par le procédé considéré. La nature de cette condition de convergence caractérise la capacité sommatrice du procédé. Plus généralement, les théorèmes directs étant les théorèmes donnant les propriétés limites d'un procédé lorsqu'on sait les propriétés limites correspondantes des termes de la série, les théorèmes inverses sont ceux qui donnent les conditions pour que l'inverse ait lieu. Cette généralisation permet de distinguer deux groupes de théorèmes inverses. Seuls ceux du premier groupe sont examinés après avoir été distingués à nouveau en deux groupes suivant que leur condition de convergence appartient au type-0 ou au type-O.

G. P.

2° Sciences physiques et chimiques.

Agafonoff (V.). — **Les Sols de France au point de vue pédologique.** — 1 *vol.*, 154 *pages, illust. Dunod*, 92, *rue Bonaparte, Paris*, 1936.

L'expérience pédologique de l'auteur, avant toute lecture de son œuvre infiniment originale est attestée dans la triple préface écrite par les professeurs Lacroix, Lutaud et Demolon. La zonalité des types de sols a été expliquée par les pédologues russes à partir des sols châtains, des tchernozems, des podzols et des sols de toundras de leur pays, en invoquant l'existence d'un même climat dans chaque zone, de sorte que les mêmes phénomènes climatiques se répétant pendant de longues périodes, ont provoqué la formation, quoique en partant de roches-mères différentes, de sols d'un même type et qui ne diffèrent entre eux que par les détails de structure et de petites différences de propriétés chimiques et physiques. Sibirtzev estime évidente que la zonalité des sols ne doit être envisagée que *grosso modo*. En réalité, aucun sol-type n'enveloppe la surface des continents sous la forme d'une bande continue; tous les sols-types se présentent en bandes interrompues, tantôt s'étalant sur une largeur immense, tantôt très étroite, parfois s'intercalant dans les régions contiguës ou y formant des îlots assez éloignés des zones principales. La succession géographique rigoureuse des sols-types est souvent interrom-

pue par des causes oro-hydrographiques ou géologiques *locales*, qui empêchent la formation de certains sols.

Les sols azonaux sont des sols dans lesquels les caractères pédologiques zonaux typiques disparaissent complètement ou n'apparaissent qu'en partie, l'influence de la roche-mère empêchant leur développement mais l'on peut appeler aussi *sol azonal* tout sol dans lequel la structure caractéristique de la roche-mère se conserve si complètement que le sol acquiert un caractère nettement défini qu'il garde même dans les zones pédologiques différentes. Les méthodes d'examen employées pour l'étude des sols de France sont celles de Gedroïtz (pour la comparaison entre les complexes absorbants des divers types de sol), la détermination du carbone organique dans les calcaires et dans le sol, l'extraction des colloïdes, l'étude microscopique de plaques minces, l'analyse dite thermique. Dans le chapitre III consacré aux sols zonaux de France, A. insiste sur les sols méditerranéens si caractéristiques; au quatrième relatif à ceux azonaux, l'auteur passe en revue les divers types de ces sols, notamment ceux formés aux dépens d'alluvions, de roches éruptives, les sols noirs de Limagne, etc... L'ouvrage se termine par une carte schématique de la France au 1 : 2.500.000e. Il serait puéril d'insister sur l'utilité didactique de ce volume et sur l'enseignement pratique qui se dégage de sa lecture.

R. S.

Grignard (Victor), *Membre de l'Institut.* — **Précis de Chimie Organique**, *publié par les soins de* R. Grignard et J. Colonge. *Préface de* G. Urbain, *Membre de l'Institut.* — *1 vol. in-8° de 774 pages et figures. Masson*, 1937.

Il paraît inutile de présenter longuement au public un exposé de la Chimie organique signé du Maître incomparable que fut Victor Grignard. Cet exposé a été publié par MM. Roger Grignard et Jean Colonge d'après les notes minutieusement rédigées par l'illustre chimiste en vue de la préparation de ses cours à la Faculté des Sciences de Lyon. Comme l'indique M. Urbain dans la belle introduction qu'il a consacrée à l'ouvrage, le Précis de Chimie organique est « une œuvre d'enseignement c'est-à-dire une sélection parmi des faits innombrables, des généralisations choisies parmi les plus certaines, des théories éprouvées parmi tant de doctrines diverses que la science organicienne a suscitées ». Il représente le fruit de trente-trois années de retouches à l'enseignement donné par un professeur d'une conscience rare et qui avait consacré sa vie tout entière à des méditations sur l'objet même de cet enseignement.

Après une série de leçons servant d'introduction et consacrées à l'analyse immédiate, à l'analyse qualitative et quantitative, à l'établissement des formules, à la classification des corps organiques, l'ouvrage comprend l'étude de la chimie organique proprement dite envisagée dans l'ordre suivant : hydrocarbures aliphatiques, hydrocarbures cycliques, composés organométalliques, fonction alcool, fonction phénol, thioalcools et thiophénols, fonction aldéhyde, fonction cétone, sucres, fonction cétène, fonction acide, fonction amine, matières albuminoïdes, fonction nitrile, fonction carbylamine, fonction amide, cycles hérétogènes.

La Chimie organique, dans son état actuel, est ainsi présentée en un raccourci substantiel qui en donne une image fidèle et simplifiée.

A. B.

Javet (E.), *Ingénieur-chimiste, ex-chimiste des Services de l'Etat, expert près les Tribunaux.* — **Agenda Dunod : Chimie.** — *Refondu par* J. Clavel, *Ingénieur-chimiste I. C. R., licencié ès Sciences physiques*, CXXXIII, 380 p., 10 × 15. 58e *édition*. 1939. *Relié simili-cuir*, 25 frs.

Un tel livre ne peut s'analyser; c'est en réalité un aide-mémoire plein d'une foule de renseignements intéressant le chimiste, mais aussi et naturellement le physicien, qui tiendront à posséder cette 58e édition tout à fait au point.

J. A. M.

Tiollais (R.) et **Le Berre** (M.). — **Manipulations de chimie analytique**. *Larcher, édit. Rennes*, 1938 *(Prix : 50 fr)*.

Ce livre a été écrit surtout à l'intention des Etudiants en Pharmacie de 2e et de 3e années, des candidats aux Certificats de chimie et des Elèves des Ecoles d'Agriculture.

Les auteurs à dessein, n'ont pas voulu faire de leur ouvrage essentiellement pratique un traité de Chimie analytique, mais un guide pour les Etudiants. Leur but a été de présenter d'une façon simple les éléments de Chimie analytique à des débutants, ils ont du reste parfaitement réussi grâce à un style simple, à rendre agréable les premiers contacts de l'Etudiant avec une discipline aussi féconde.

M. A.

3° Sciences naturelles.

Demolon (Albert). — **La Dynamique du sol**, 2e *édition du tome I.* — **Principes d'agronomie.** — *1 vol. 495 pages, illust. Dunod, 92, rue Bonaparte, Paris*, 1938.

Dans cette seconde édition de son magistral ouvrage, le Professeur Demolon est resté fidèle au postulat : définir le milieu sol et préciser sa dynamique interne. Il s'est appuyé sur la documentation pédologique mondiale mais a réservé une très grande part aux travaux effectués au centre de Versailles qu'il dirige et à l'œuvre des collaborateurs et élèves de l'Ecole française dont il est le chef. Après une introduction définissant le sol et situant les attributions de la pédologie, il examine la formation et l'évolution des sols (pp. 7-84), les notions générales sur les roches-mères, la pédogénèse et la classification génétique des sols. Cette première partie est suivie

de l'étude du milieu physique (pp. 85-260) : propriétés générales des systèmes dispersés, colloïdes minéraux et humiques du sol, analyse mécanique et structure des sols, rapports de l'eau et du sol, climat du sol. L'examen du milieu chimique (pp. 261-394) porte sur la dynamique du complexe absorbant, les solutions du sol, la réaction des sols et leurs autres propriétés électro-ioniques, les éléments fournis par le sol à la végétation. Dans la dernière partie, le milieu biologique (pp. 395-468), les quatre chapitres sont consacrés respectivement au mouvement de la population des sols, à l'évolution biochimique du carbone, de l'azote et du soufre, à la notion de fertilité. L'ouvrage se termine par un paragraphe relatif aux méthodes d'analyses des sols.

Il faudrait chercher dans plusieurs volumes et chez plusieurs auteurs la substance d'un tel livre; d'une très remarquable unité, non seulement il force l'admiration pour l'œuvre de celui qui l'a conçu et rédigé mais il confère à l'enseignement français de la pédologie une place de choix. La continuité dans la tradition de Boussingault, de Schlœsing, de Muntz est maintenue par cette démonstration éloquente. Ce monument d'érudition ne s'analyse pas et il n'est pas nécessaire d'en placer en vedette un chapitre plutôt qu'un autre. De multiples diagrammes et la publication tabulaire d'informations nombreuses ajoutent à la clarté du texte, avec bibliographie aux fins de section. L'ensemble en rend la consultation indispensable non seulement à tous ceux qui se destinent aux carrières agronomiques et qui tirent des revenus de l'exploitation du sol mais aussi aux investigateurs qui témoignent de vocation pour une science exceptionnellement vivante dont on ne saurait ni mesurer les apports fournis aux autres disciplines, ni inférer en la limitant de la valeur de ses possibilités économiques, ni méconnaître les joies qu'elle procure au chercheur qu'il se situe physiologiste ou ingénieur ou forestier.

R. S.

Vade-mecum du Forestier. — *1 vol. in-16, 265 p. Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, 1937.*

Ce petit livre, d'un format commode, renferme tous les renseignements utiles aux propriétaires ou exploitants forestiers; il contient, notamment, le cubage et l'estimation des bois; l'aménagement des forêts, l'étude du bois, le débit et les emplois des principaux bois, les travaux forestiers, la législation forestière. Il sera consulté avec fruit par les élèves des Ecoles d'Agriculture, sa place est indiquée parmi les manuels utilisés par les préposés forestiers.

M. R.

4° Art de l'Ingénieur.

Schoop (H. C. M. U.) et **Daeschle** (C. H.). — **La métallisation par projection.** — *Traduit de l'allemand par* Schubert (A.). — *1 vol. in-8° de 212 pages avec 85 figures, Dunod, éditeur, Paris, 1938.*

Les procédés permettant d'effectuer un mince dépôt métallique sur d'autres métaux ou des corps non métalliques sont aujourd'hui extrêmement nombreux. Ils peuvent être divisés en procédés chimiques et en procédés mécaniques. L'ouvrage, bien que contenant quelques indications sur les divers procédés de métallisation, est surtout consacré à l'étude du procédé mécanique par projection mis au point par le Dr Schoop. Il fait connaître les étapes d'une invention dont l'intérêt est aujourd'hui universellement reconnu, en décrit les divers modes de réalisation et envisage ses principales applications : exécution de dépôts métalliques adhérents, galvanisation, procédé au plomb, à l'étain, à l'aluminium, au cuivre, au laiton et au bronze, au fer et à l'acier, exécution de dépôts métalliques détachables de leur support, soudure à froid, métallisation des corps autres que les métaux, etc.

A. Boutaric.

5° Divers.

Fontoynont (Docteur) et **Raomandahy**. *Médecin indigène.* — **La Grande Comore.** *Mémoires de l'Académie malgache. Fascicule XXIII.* — *In-4°, 105 p., 17 grav. 1 carte. Tananarive, 1937.*

L'histoire des îles et leur description offre toujours un attrait particulier car le milieu insulaire se distingue par maints détails du milieu continental; les êtres vivant sur une terre isolée, de faible étendue, évoluent de façon différente de celle des êtres qui vivent sur les continents où le mélange des races peut s'effectuer largement. Aussi est-ce avec un très vif intérêt que l'on s'attarde à la lecture de cet ouvrage sur la Grande Comore, île montagneuse dont le volcan, en activité, le Kartala, domine de ses 2.400 m. les flots de l'Océan indien.

Un premier chapitre est consacré à la géographie et à l'histoire de ce pays jusqu'au protectorat français en 1909; nous apprenons, notamment, par l'exposé de documents peu connus, que la grande Comore a été peuplée dès le règne de Salomon. C'est, ensuite, la description des mœurs et coutumes des habitants et, pour finir, quelques contes comoriens pleins de finesse et fort amusants. Un vocabulaire comorien-français constitue un chapitre annexe qui intéressera les administrateurs et les colons aussi bien que les linguistes.

Les voyageurs qui font la ligne de Madagascar regrettent de ne pas avoir, sur les pays où les paquebots font escale, des ouvrages intéressants de documentation, bien illustrés; celui-ci, sur la Grande Comore, ne peut manquer d'être bien accueilli et il convient de féliciter les auteurs de l'avoir écrit.

Marcel Rigotard,
Ancien Chef du Service de l'Agriculture et des Forêts de la Réunion.

Lévy (Pierre). — **La Sélection du personnel dans les entreprises de transport. Le laboratoire du travail du réseau de l'Etat.** *Hermann, éditeur, Paris.*

Les épreuves intellectuelles permettent mieux que

les épreuves psycho-motrices (justesse, rapidité des mouvements, etc.) de prévoir le succès à l'école d'apprentissage : faculté de représenter les formes et grandeurs dans l'espace, aptitude à imaginer un mouvement, à comprendre intuitivement certains phénomènes mécanique, etc.

Ce travail est une confirmation brillante des beaux résultats obtenus par Laugier sur le réseau de l'Etat et ceux de Lahy sur le réseau du Nord grâce au choix judicieux de Tests psychophysiologiques.

René Porak.

Serres (Paul). — **La vérité sur la radiesthésie.** — 1 *vol. in-8° de* 161 *pages. Dunod, Paris,* 1937.

D'après l'auteur la radiesthésie doit être entendue comme englobant « l'étude de toutes les réactions physiologiques ou psycho-physiologiques ressenties par des êtres doués d'une sensibilité naturelle ou acquise, au contact de certains champs de forces, souvent de faible intensité, dont la nature n'a pas été jusqu'ici nettement déterminée par les physiciens ». Après avoir mis en garde contre les sectateurs trop zélés des nouvelles doctrines aussi bien que contre leurs détracteurs systématiques, l'auteur étudie successivement le domaine de la radiesthésie, ses méthodes et ses possibilités. Il conclut en engageant les hommes de sciences à ne pas dédaigner un ensemble de doctrines qui lui paraît reposer sur des bases solides et mériter d'être étudié par des gens sérieux et instruits.

A. B.

ACADÉMIES ET SOCIÉTÉS SAVANTES

DE LA FRANCE ET DE L'ÉTRANGER

ACADEMIE DES SCIENCES DE PARIS

Séance du 13 *Février* 1939 (*suite*).

Sciences naturelles. — M. **Hyacinthe Viincent** : *Sur la* dysphylaxie *hépato-rénale dans ses rapports avec l'infection colibacillaire.* La végétation et l'entretien du Colibacille dans la bile et dans l'urine de l'homme immunisé par une infection générale ou locale antérieure, sont rendus possibles par l'absence (ou la rareté extrême et, dans ce cas, la non-persistance) de l'ambocepteur spécifique dans ces sécrétions. Présents dans le sang, les anticorps, de nature colloïdale, ne parviennent pas dans les conduits biliaire ou urinaire, parce qu'ils sont arrêtés au passage par les cellules du lobule sécréteur hépatique ou, dans le rein, par l'épithélium de l'appareil sécréteur de l'urine. Cette insuffisance de défense, ou *dysphilaxie*, hépato-rénale se manifeste également chez l'homme à l'égard d'autres microorganismes du groupe Coli-typhique, et en particulier des bacilles paratyphiques A et B; et ce fait explique l'existence si fréquente des porteurs de germes typhoïdiques. — MM. **Henri Violle** et **L. Placidi** : *Sur une modalité particulière des phénomènes de choc.* Dans les expériences décrites le mélange de deux substances de nature différente (par exemple eau distillée ou saponine d'une part et toxines ou germes ou encre de Chine d'autre part) injectées séparément l'une après l'autre, amène la mort du Lapin, dans des conditions telles que l'une des deux substances injectée seule serait restée sans effet. On peut admettre que l'hémolyse, en permettant le mélange de colloïdes globulaires et plasmatiques normalement séparés, provoque dans le liquide sanguin l'apparition d'un état de stabilité précaire, insuffisant à lui seul pour produire des troubles apparents, mais que l'injection seconde détruit facilement, au point d'amener la floculation et la mort. Il s'agit là d'un choc colloïdal de Lumière.

Séance du 6 *Février* 1939.

M. **A. Lacroix** lit une notice nécrologique sur G. Cesaro.

1° Sciences mathématiques. — **J. Marcinkiewicz** : *Sur le problème des moments.* — **G. Malécot** : *Lois de Mendel et homogamie.* — **F. Sunyer y Balaguer** : *Sur une classe de transformations des formules de sommabilité.* — **V.-A. Kostitzin** : *Sur la compatibilité des points singuliers stables des équations différentielles algébriques.* — **H. Cartan** : *Sur les inégalités entre les maxima des dérivées successives d'une fonction.* — **R. d'Adhémar** : *Les deux équations de Mayevski. Remarque sur l'emploi exclusif de la seconde.* — **M. Sédille** : *Sur les compresseurs axiaux et l'influence du jeu.* — **L. Escande** : *Sur l'écoulement à l'aval d'un barrage-déversoir.* — **R. Reulas** : *Les équations de Maxwell et les séries de tourbillons.*

2° Sciences physiques. — **P. Lejay** : *Etude de l'ionosphère à Changhaï ; observation de changements de fréquence des ondes réfléchies par les couches ionisées.* L'auteur a observé dans le cours d'une journée des échos successifs d'amplitude très variable et n'obéissant apparemment à aucune loi. — **M. Schérer** : *Sur la jauge de Pirani.* L'auteur a fortement augmenté la sensibilité de ce dispositif. — **A. Rogozinski** : *Nouvelle méthode de stabilisation d'une lampe électromètre.* — **R. Warnecke** et Mlle **M. Lortie** : *Sur l'émission secondaire du beryllium.* Il est possible d'amener une couche de Be pur, obtenue par condensation, dans un état stable tel que la surface soit capable d'une émission secondaire plus grande qu'après la formation, cela vraisemblablement par suite d'une action purement physique. — **J. Yvon** : *Sur le rayon de l'électron.* — **A. Michel** et Mlle **M. Gallissot** : *Relation entre la susceptibilité magnétique et les distances interatomiques du palladium hydrogéné.* La susceptibilité magnétique reste inchangée par dégazage. On aurait pu croire *a priori*

que les atomes d'H en nombre égal à ceux du Pd dans PdH, intervenaient dans la susceptibilité de l'ensemble. Il ne semble pas en être ainsi. L'importante variation de la susceptibilité qu'on observe en fonction de la teneur en H semble n'être due qu'à la modification des distances interatomiques. — **R. de Malleman** et **F. Guillaume** : *Pouvoir rotatoire magnétique des ions électrolytiques.* En général, le pouvoir rotatoire spécifique des ions décroît à mesure que la concentration augmente. Mais on obtient des nombres cohérents en comparant des solutions assez étendues : en retranchant les p. r. s. de deux séries de solutions ayant les mêmes anions et un cation commun, on trouve des différences sensiblement constantes. — **J. Cournot** et Mlle **L. Halm** : *Sur la corrosion des assemblages.* — **P. Süe** : *Formation du métaniobate de sodium à partir du tétroxyde de niobium et de sels oxygénés de sodium.* Le tétroxyde de niobium est un réducteur très énergique et son action sur les sels oxygénés du Na conduit au métaniobate de Na. — Mlle **M.-C. Bailly** : *Sur la réversibilité de la transposition glycérophosphorique.* L'action isomérisante exercée, en solution aqueuse et à la température de l'ébullition, par les acides forts sur les glycérophosphates, est une réaction d'équilibre chimique, permettant non seulement le passage des β-aux α-glycérophosphates, mais aussi le passage inverse. Dans ce dernier cas, toutefois, le rendement dépasse à peine 10 %. — **F. Caujolle** : *Sur la décomposition thermique des formiates de nickel et de cobalt.* La décomposition se produit un peu au-dessus de 200°. Elle donne soit Ni pur, soit Co mélangé d'oxyde inférieur, et les gaz CO^2, H^2, CO et CH^4.

Séance du 13 Février 1939.

M. le Président annonce le décès de M. **M. Godchot**, correspondant pour la Section de Chimie.

1° Sciences mathématiques. — **F. Châtelet** : *Classification des courbes de genre un, dans le corps des restes, module p.* — **Chr. Pauc** : *Sur les continus distanciables qui sont domaine de définition d'une fonction continue ne passant par chaque valeur qu'un nombre fini de fois.* — **J. Touchard** : *Sur les sinus du troisième ordre.* — **J. Kuntzmann** : *Systèmes multiformes et systèmes hypercomplexes.* — **J. Vignal** : *Formules d'évaluation de la précision d'une méthode de nivellement.* — **J. Géhéniau** : *Remarques sur les densités de matrices et les grandeurs non maxwelliennes en théorie du photon.* — **J. Haag** : *Déformation d'un fil élastique sous l'action de la pesanteur.* — **P. Lejay** : *L'isostasie et les anomalies positives de la gravité en certains massifs montagneux et en particulier dans la chaîne de Zambalès.* Le fait que des anomalies positives se trouvent en montagne, dans le cas d'affleurements de minéraux lourds, ne constitue pas une objection à l'isostasie, mais s'oppose à une interprétation qui est parfois donnée aux anomalies isostatiques. Un équilibre est possible sans que les anomalies sur le géoïde soient nulles.

2° Sciences physiques. — Mlle **M. Maucherat** : *Tension de vapeur du lithium entre 462° et 642°.* La température d'ébullition du Li sous la pression atmosphérique, déterminée par extrapolation, est 1530° K. La chaleur de vaporisation du Li, calculée par la formule de Clapeyron, est de 36.600 cal. par atome-gramme. — **J. Tonnelat** : *Sur un dispositif automatique de correction du déplacement du zéro d'un galvanomètre.* — **W. Uyterhoeven** et **C. Verburg** : *Température des électrons* (T_e) *dans une décharge en colonne positive à courant alternatif (50 périodes par seconde). Mesures dans un mélange Ne-Na (lampes à vapeur de sodium).* — **A. Fortier** : *La viscosité de l'air et la charge électronique.* L'auteur a obtenu pour μ_{23} la valeur $(1834{,}1 + 1{,}9)\,10^{-7}$ c. g. s., conduisant pour e à la valeur $(4{,}813 \pm 0{,}010)\,10^{-10}$ u. e. s. — **J.-J. Trillat** : *Sur un procédé d'enregistrement des diagrammes de diffraction électronique.* Utilisation du phénomène de la solarisation. — **H. Muraoura, A. Michel Lévy** et **J. Rouvillois** : *Etude des luminosités d'explosion.* L'influence considérable qu'exercent les gaz étrangers, en particulier l'argon, sur l'intensité des phénomènes lumineux ne s'observe que s'il y a détonation, et non simple combustion de l'explosif. — **G. Déjardin** : *Décharge lumineuse dans l'azote en présence de chlorure de sodium.* — **S. Nikitine** : *Considérations théoriques sur le signe du photodichroïsme.* — **R. Delaplace** : *Chaleur spécifique et densité de l'huile de ricin et d'une huile minérale, type aviation, à diverses températures.* — **C. Holtermann** et **P. Lafitte** : *Sur la formation et la dissolution du peroxyde de strontium.* Les auteurs ont étudié aux pressions inférieures à 1 atm. et dans les deux sens de la réaction l'équilibre $2\,SrO + O^2 \rightleftarrows 2\,SrO^2 + Q$ cal. Q_v est égal à 19290 cal. — **P. Castel** : *Sur l'orthophosphate trithorique.* Par action de solutions d'acide phosphorique sur des solutions d'azotate ou de chlorure de Th, l'auteur a isolé un phosphate de thorium qui, par calcination à 850° dans le vide, conduit au phosphate trithorique pur non préparé jusqu'ici. — **J. M. Dunoyer** : *Sur la réduction et la décomposition de l'anhydride chromique.* L'action de l'H sur l'anhydride chromique est un phénomène lent à basse température ; on ne peut l'étudier au delà de 130° à cause de la décomposition spontanée de l'acide chromique. — **Y. Deux** : *Transposition pinacolique réalisée au cours de la réduction duplicatrice de l'oxyde de mésityle ; migration du méthyle.* — Mlle **J. Gutmann** : *Action de la diméthylamine sur le méthyl-1-dibromo-3-4 cyclohexane.* — **A. Tchitchibabine** et **Ch Hoffmann** : *Contribution à la connaissance de la 6-méthoxy-8-aminoquinoléine et de ses dérivés.* — **Ou Kiun Houo** : *Sur une préparation d'alcools β-éthyléniques ramifiés en α.* L'auteur a fait agir le bromure de crotyle $CH^3 - CH = CH - CH^2\,Br$, en solution éthérée très déluée, sur un grand excès de Mg, et au réactif obtenu il ajouté : *a*) de l'aldéhyde éthylique ; *b*) de l'aldéhyde propionique : *c*) de l'acroléine. Dans les 3 cas, il a obtenu, à côté des trois dicrotyles, un alcool β-éthylénique ramifié.

Séance du 20 Février 1939.

M. **G. Fayet** lit une notice nécrologique sur Louis Fabry. — M. **M. Delépine** lit une notice nécrologique sur M. Godchot.

1° Sciences mathématiques. — **G. Malécot** : *Les corrélations entre individus apparentés, dans l'hypothèse d'homogamie.* — **V. A. Kostitzin** : *Sur la compatibilité*

des points singuliers stables des équations différentielles. — **H. Cartan** et **S. Mandelbrojt** : *Solution du problème de Carleman pour un intervalle ouvert fini.* — **D. Belorizky** : *Chocs triples imaginaires dans le problème plan des trois corps.*

2° Sciences physiques. — **R. Jamin** : *Sur un théorème relatif à l'écoulement isentropique des gaz parfaits.* Dans l'écoulement isentropique continu, par tranches homogènes, d'un gaz parfait non visqueux, les expressions de la forme $d \times u^n$ passent par un maximum dans la tranche définie par $\alpha = \sqrt{n}$. — **J. Béthenod** : *Détermination du régime de fonctionnement d'un arc à courant alternatif.* — **F. Carbenay** : *Propagation des oscillations en haute fréquence sur les réseaux de transport d'énergie électrique.* — **Th. Kofman** : *Action de la lumière visible et de l'ultraviolet sur les réactions périodiques.* La lumière visible et surtout l'ultraviolet agissent sur le rythme de la réaction périodique du type de Liesegang. Cette action se manifeste par une diminution de la distance entre deux anneaux qui est d'autant plus marquée que la longueur d'onde de la radiation incidente est plus courte. — **G. Reboul** et **Em. Thibaud** : *Émission de radiations ionisantes par les sels des métaux ordinaires.* Les résultats obtenus font voir que les coefficients d'absorption par l'air, et sans doute aussi les longueurs d'onde des radiations émises, sont les mêmes pour les sels d'un métal déterminé que ceux que l'on a trouvés pour ce métal. — **J. Solomon** : *Sur la rupture des noyaux radioactifs par les neutrons.* L'auteur estime que la rupture des noyaux radioactifs par les neutrons est analogue à la prédissociation. — **H. von Halban jr, L. Kowarski** et **M. Magat** : *Sur l'intensité des neutrons dans la radiation cosmique.* Les auteurs confirment la présence des neutrons dans la radiation cosmique et en ont évalué d'autre part l'intensité. La production totale de neutrons thermiques au niveau de Paris doit être supérieure à 10 neutrons par cm^2 et par minute. — Mme **Th. Guilmart** : *Absorption des oximes à l'état solide dans l'ultraviolet.* Les mesures d'absorption des oximes à l'état solide confirment que ces corps existent sous deux formes ayant des spectres très différents. Pour l'une de ces formes, le couplage entre le noyau aromatique et la fonction est très important ; pour l'autre, le couplage est nul. L'isomérie de ces deux formes serait due à une différence dans la valeur des angles des valences issues des atomes formant le groupe fonctionnel. — **Y. Doucet** : *Sur les principes de la cryoscopie et la construction d'un appareil cryoscopique.* Pour accroître la précision des mesures cryoscopiques, il est nécessaire d'abandonner la méthode de surfusion de Raoult, d'améliorer la mesure des températures et celle des concentrations. L'auteur décrit un appareillage basé sur ces principes. — **Cl. Duval** et **G. Mazars** : *Microdosage des ions halogénés. Test d'acido-alcalose.* Les auteurs préconisent l'emploi de suspensions aqueuses de ferrocyanure d'argent, faciles à préparer et à conserver, pour le dosage colorimétrique des ions halogénés. — **G. Wétroff** : *Sur la réaction avec le chlore de quelques dérivés du radical phosphonitrile.* Les réactions avec Cl montrent que dans les corps où existent des liaisons P-N, celles-ci sont très stables et justifient la création de la notion d'un radical phosphonitrile, capable de se transposer en bloc d'un composé à l'autre. — Mlle **M. Murgier** : *Sur la préparation de l'acide molybdique soluble.* L'auteur a réussi à rendre stable la solution de Graham, moyennant certaines précautions. — Mme **Z. Soubarew-Chatelain** : *Constitution de l'acide molybdique en solution aqueuse diluée.* En solution diluée, quel que soit l'hydrate pris comme point de départ, l'acide molybdique se trouve sous la forme $[Mo^2O^7H]^-H^+$. — **R. Paul** : *Sur l'ouverture des cycles hydrofuraniques et hydropyraniques à l'aide de l'acide acétique.* Il se forme d'abord un diacétate, puis des acétates d'alcools éthyléniques 1.3 et 1.4 avec les époxydes 1.4, ou 1 4 et 1.5 avec les époxydes 1.5. — **W.-S. Reich** : *Sur une nouvelle série d'esters des oses, les azoyl-esters.* Ces esters s'obtiennent en faisant agir le chlorure d'azo-benzol-*p*-benzoyle sur les groupements oxhydryles des oses.

Séance du 27 Février 1939.

La Section d'Astronomie présente la liste suivante de candidats à la place vacante par le décès de M. de La Baume Pluvinel : 1° M. **A. Lambert** ; 2° MM. **J. Baillaud** et **B. Lyot** ; 3° MM. **L. d'Azambuja, F. Baldet** et **H. Chrétien.**

1° Sciences mathématiques. — **R. Rosca** : *Transformations asymptotiques des courbes de l'espace elliptique.* — **Al. Terracini** : *Sur l'existence des surfaces ayant des lignes principales données.* — **J. Touchard** : *Sur l'équation différentielle des sinus du 3e ordre.* — **G. Kowalewski** : *Sur une propriété inconnue du groupe plan projectif.* — **V. Romanovsky** : *Tourbillons dans les boues épaisses. Application aux terrains polygonaux arctiques.* Des expériences de laboratoire sur des couches de sucre, de sel ou de sable surmontées d'une couche d'eau et soumises à une température voisine de l'ébullition ont permis de retrouver des formes de tourbillons convectifs absolument identiques à celles qui se rencontrent à grande échelle dans les régions arctiques. — **L. Escande** : *Expériences sur l'écoulement à l'aval d'un barrage déversoir.* — **G. Dedebant** et **Ph. Wehrlé** : *La définition de la turbulence.* — **J. Villey** et **R. Jamin** : *Sur la loi de variation de la force opposée par l'air à la translation d'un solide mobile.* — **H. Mineur** : *L'évolution des amas galactiques.* D'après les calculs de l'auteur, les amas d'étoiles ont au plus environ un milliard d'années d'existence. — **H. Grouiller** : *Photométrie photographique et colorimétrie de l'étoile double à éclipses β Lyrae.* L'auteur confirme le caractère souvent troublé de la variation lumineuse, mettant plus spécialement en évidence une perturbation plus intense qui se présente vers le minimum principal et qui peut se traduire parfois par un accroissement d'éclat accidentel de 3 à 4 dixièmes de magnitude. — **J. Vignal** : *Principale cause probable d'imperfection des nivellements modernes.* Les erreurs apophanes résiduelles seraient dues à des mouvements lents du sol. — **I. Opatowski** : *Intégration des équations du mouvement d'une particule électrisée de masse variable, assujettie à l'action des champs électriques et magnétiques quelconques.*

Le Gérant : Gaston Doin.

Sté Gle d'Imp. et Edit., 1, rue de la Bertauche, Sens. — 4-39.